

(19) 【発行国】 日本国特許庁 (JP)

(12) 【公報種別】 公開特許公報 (A)

(11) 【公開番号】 特開平 1 1 - 3 1 5 2 9 5

(43) 【公開日】 平成 1 1 年 ( 1 9 9 9 ) 1 1 月 1 6 日

(54) 【発明の名称】 冷凍機油組成物

(51) 【国際特許分類第 6 版】

C10M129/16

107/24

169/04

// C10N 30:06

40:30

【 F I 】

C10M129/16

107/24

169/04

【審査請求】 未請求

【請求項の数】 5

【出願形態】 OL

【全頁数】 1 7

(21) 【出願番号】 特願平 1 0 - 1 2 1 9 0 8

(22) 【出願日】 平成 1 0 年 ( 1 9 9 8 ) 5 月 1 日

(71) 【出願人】

【識別番号】 0 0 0 1 8 3 6 4 6

【氏名又は名称】 出光興産株式会社

【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内 3 丁目 1 番 1 号

(19) [Publication Office] Japanese Patent Office (JP)

(12) [Kind of Document] Japan Unexamined Patent Publication (A)

(11) [Publication Number of Unexamined Application] Japan Unexamined Patent Publication Hei 11 - 31 5295

(43) [Publication Date of Unexamined Application] 1999 (1999) November 16 day

(54) [Title of Invention] REFRIGERATOR OIL COMPOSITION

(51) [International Patent Classification 6th Edition]

C10M129/16

107/24

169/04

// C10N 30: 06

40: 30

[FI]

C10M129/16

107/24

169/04

[Request for Examination] Examination not requested

[Number of Claims] 5

[Form of Application] OL

[Number of Pages in Document] 17

(21) [Application Number] Japan Patent Application Hei 10 - 121908

(22) [Application Date] 1998 (1998) May 1 day

(71) [Applicant]

[Applicant Code] 000183646

[Name] IDEMITSU KOSAN CO. LTD. (DB 69-054-8839)

[Address] Tokyo Chiyoda-ku Marunouchi 3-1-1

(72) 【発明者】

【氏名】 武居 正彦

【住所又は居所】 千葉県市原市姉崎海岸 2 4 番地 4

(72) 【発明者】

【氏名】 永川 浩

【住所又は居所】 千葉県市原市姉崎海岸 2 4 番地 4

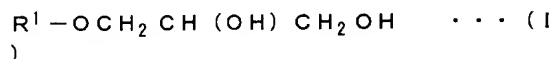
(74) 【代理人】

【弁理士】

(57) 【要約】

【課題】 冷媒として、ハイドロフルオロカーボン系、ハイドロカーボン系、エーテル系、二酸化炭素系又はアンモニア系のものを用いた場合、優れた潤滑性能を有し、特にアルミニウム材を用いる潤滑部分の摩耗を低減できる冷凍機油組成物を提供する。

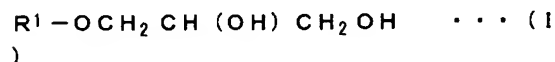
【解決手段】 鉱油及び／又は合成油からなる基油に、下記一般式 (I)



(式中、 $R^1$  は炭素数 10～22 のアルキル基を示す。) で表されるグリセリルエーテル化合物を、組成物全量基準で 0.01～10 重量%配合する冷凍機油組成物である。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 鉱油及び／又は合成油からなる基油に、下記一般式 (I)



(式中、 $R^1$  は炭素数 10～22 のアルキル基を示す。) で表されるグリセリルエーテル化合物を、組成物全量基準で 0.01～10 重量%配合することを特徴とする冷凍機油組成物。

【請求項 2】 基油が含酸素系合成油である請求項 1 記載の冷凍機油組成物。

(72) [Inventor]

[Name] Takei Masahiko

[Address] Chiba Prefecture Ichihara City Anesaki Kaigan 2 4 4

(72) [Inventor]

[Name] Nagagawa Hiroshi

[Address] Chiba Prefecture Ichihara City Anesaki Kaigan 2 4 4

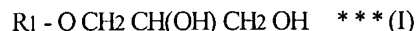
(74) [Attorney(s) Representing All Applicants]

[Patent Attorney]

(57) [Abstract]

[Problem] As coolant, when it uses things such as hydrofluorocarbon type, hydrocarbon type, ether, carbon dioxide type or ammonia type, it possesses lubrication performance which is superior, it offers refrigerator oil composition which can decrease wear of lubricated part amount which uses especially aluminum

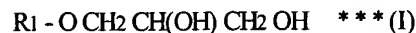
[Means of Solution] In base oil which consists of mineral oil and/or synthetic oil, below-mentioned General Formula (I)



Glyceryl ether compound which is displayed with (In Formula,  $R^1$  shows carbon number 10 to 22 alkyl group.), 0.01 to 10 wt% it is a refrigerator oil composition which is combined with composition total amount reference.

[Claim(s)]

[Claim 1] In base oil which consists of mineral oil and/or synthetic oil, below-mentioned General Formula (I)



Glyceryl ether compound which is displayed with (In Formula,  $R^1$  shows carbon number 10 to 22 alkyl group.), with composition total amount reference 0.01 to 10 wt% thereof refrigerator oil composition which designates that it combines as feature.

[Claim 2] Refrigerator oil composition which is stated in Claim 1 where base oil is oxygen containing synthetic oil.

【請求項 3】 含酸素系合成油がポリビニルエーテル、ポリオールエステル、ポリアルキレングリコールから選ばれる少なくとも一種である請求項 2 記載の冷凍機油組成物。

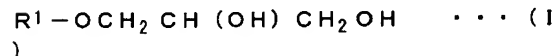
【請求項 4】 下記一般式 (XVI)



(式中、 $\text{R}^{42}$ は炭素数 1 ~ 3 の分子内にエーテル結合を有するもしくは有しない炭化水素基を示す。) で表される構成単位 (A) と下記一般式 (XVII)



(式中、 $\text{R}^{43}$ は炭素数 3 ~ 20 の分子内にエーテル結合を有するもしくは有しない炭化水素基を示す。) で表される構成単位 (B) とを有するポリビニルエーテル共重合体 [ただし、構成単位 (A) の  $\text{R}^{42}$  と構成単位 (B) の  $\text{R}^{43}$  は同一ではない。] を含む基油に、下記一般式 (I)



(式中、 $\text{R}^1$  は炭素数 10 ~ 22 のアルキル基を示す。) で表されるグリセリルエーテル化合物を、組成物全量基準で 0.01 ~ 10 重量% 配合することを特徴とする冷凍機油組成物。

【請求項 5】 構成単位 (A) において、 $\text{R}^{42}$  がエチル基であり、構成単位 (B) において、 $\text{R}^{43}$  がイソブチル基である請求項 4 記載の冷凍機油組成物。

【発明の詳細な説明】

[Claim 3] Refrigerator oil composition which is stated in Claim 2 which is at least one kind where the oxygen containing synthetic oil is chosen from poly vinyl ether, polyol ester and polyalkylene glycol.

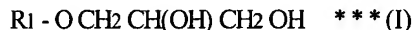
[Claim 4] Below-mentioned General Formula (XVI)

[Chemical Formula 1]

Are displayed with (In Formula,  $\text{R}^{42}$  has ether bond in carbon number 1 to 3 intramolecular or hydrocarbon group which it does not possess is shown.) constituting unit (A) and below-mentioned General Formula (XVII) which

[Chemical Formula 2]

Poly vinyl ether copolymer which possesses constituting unit (B) which is displayed with (In Formula,  $\text{R}^{43}$  has ether bond in carbon number 3 to 20 intramolecular or hydrocarbon group which it does not possess is shown.) (however,  $\text{R}^{42}$  of constituting unit (A) and  $\text{R}^{43}$  of constituting unit (B) are not the same.) In base oil which is included, below-mentioned General Formula (I)



Glyceryl ether compound which is displayed with (In Formula,  $\text{R}^1$  shows carbon number 10 to 22 alkyl group.), with composition total amount reference 0.01 to 10 wt% therefrigerator oil composition which designates that it combines as feature.

[Claim 5] In constituting unit (A),  $\text{R}^{42}$  is ethyl group, refrigerator oil composition which is stated in the Claim 4 where  $\text{R}^{43}$  is isobutyl group in constituting unit (B).

[Description of the Invention]

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は冷凍機油組成物に関し、さらに詳しくは、冷媒として、ハイドロフルオロカーボン系、フルオロカーボン系、ハイドロカーボン系、エーテル系、二酸化炭素系又はアンモニア系のもの、好ましくは環境汚染で問題となっている冷媒のクロロフルオロカーボン系のものの代替となりうるハイドロフルオロカーボン系のものを用いた場合、優れた潤滑性能を有し、特にアルミニウム材を用いる潤滑部分の摩耗を低減できる冷凍機油組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】一般に、圧縮型冷凍機は少なくとも圧縮機、凝縮器、膨張機構（膨張弁など）、蒸発器、あるいは更に乾燥器から構成され、冷媒と潤滑油の混合液体がこの密閉された系内を循環する構造となっている。従来、圧縮型冷凍機、特に空調器の冷媒としては、クロロジフルオロメタン（以下、R22と称する。）やクロロジフルオロメタンとクロロペンタフルオロエタンの重量比48.8:51.2の混合物（以下、R502と称する。）が多く用いられ、また潤滑油としては、前記の要求特性を満たす種々の鉱油や合成油が用いられてきた。しかしながら、R22やR502は、成層圏に存在するオゾン層を破壊するなど環境汚染をもたらすおそれがあることから、世界的にその規制が厳しくなりつつある。そのため、新しい冷媒として1,1,1,2-テトラフルオロエタン；ジフルオロメタン；ペンタフルオロエタン；1,1,1-トリフルオロエタン（以下、それぞれR134a、R32、R125、R143aと称する。）に代表されるハイドロフルオロカーボンが注目され、それに代わりつつある。このハイドロフルオロカーボン、特にR134a、R32、R125、R143aはオゾン層を破壊するおそれがなく、圧縮型冷凍機用冷媒として好ましいものである。しかしながら、前記ハイドロフルオロカーボンを単独で使用する場合には問題があり、例えば「エネルギー・資源」第16巻、第5号、第474ページには、（1）R22の代替としてR134aを空調機器に適応する場合、運転圧力が低く、R22に比べて能力が約40%、効率は約5%低下する、（2）R32はR22に比べて効率は良いが、運転圧力が高く、微燃性である、（3）R125は不燃性であるが、臨界圧力が低く効率が低くなるなどが報告されている。また、R143aはR32と同様に可燃性の問題がある。

【0003】圧縮型冷凍機用冷媒としては、現状の冷凍装置の変更なしに使用できることが望ましいが、上記問

## [0001]

[Technological Field of Invention] This invention regards refrigerator oil composition, furthermore as for details, as coolant, things such as hydrofluorocarbon type, fluorocarbon type, hydrocarbon type, ether, carbon dioxide type or ammonia type. When those of hydrofluorocarbon type which can become substitution of those of the chlorofluorocarbon type of coolant which becomes problem with preferably environmental contamination are used, it possesses lubrication performance which is superior, it regards refrigerator oil composition which can decrease wear of lubricated part amount which uses especially aluminum

## [0002]

[Prior Art] Generally, compressing type refrigerator at least compressor, condenser, blistering mechanism (Such as expansion valve), evaporator, or furthermore is formed from dryer, mixed solution of refrigerant and lubricating oil the inside of system which is closed airtight has become structure which circulates. Until recently, chlorodifluoromethane (Below, it names R22.) and mixture (Below, it names R502.) of weight ratio 48.8:51.2 of the chlorodifluoromethane and chloropentafluoroethane various mineral oil and synthetic oil which fill up the aforementioned required property to be many using, in addition as lubricating oil, were used as refrigerant of compressing type refrigerator and especially air conditioning vessel. But, as for R22 and R502, destroys ozone layer which exists in stratosphere such as from fact that it is a possibility of bringing environmental contamination, regulation is becoming harsh in global. Because of that, 1,1,1,2-tetrafluoroethane; difluoromethane; pentafluoroethane; hydrofluorocarbon which is represented in 1,1,1-trifluoroethane (Below, it names R134a, R32, R125, R143a respectively.) is observed as new refrigerant, is substituting to that. This hydrofluorocarbon, as for especially R134a, R32, R125, R143a there is not a possibility of destroying ozone layer, they are desirable ones as refrigerant for the compressing type refrigerator. But, When aforementioned hydrofluorocarbon is used with alone, problem to be, In for example "energy resource" Vol.16, No.5, 4th 74 page, As substitution of (1) R22 R134a when it is adapted to the air conditioner, operating pressure is low, capacity approximately 40%, as for efficiency approximately 5% decreases in comparison with R22, as for (2) R32 as for efficiency is good in comparison with the R22, but operating pressure is high, it is a minute burning characteristic, the (3) R125 is incombustibility, but critical pressure efficiency is reported such as becomes low low. In addition, R143a is a problem of combustible in same way as the R32.

[0003] As refrigerant for compressing type refrigerator, it is desirable to be able to use for the modification none of freezer of

題により、実際は前記のハイドロフルオロカーボンを混合した冷媒を使用すべきである。すなわち、現行のR22、R502冷媒を代替するためには、効率の面から、可燃性であるR32、R143aを使用し、冷媒全体として不燃性をもたせるため、R125、R134aを前者に混合することが望ましい。The International Symposium on R22 & R502 Alternative Refrigerants, 1994, 166 頁には、R32/R134a混合物の場合、R32の含有量が56重量%以上では可燃性であることが示されている。冷媒組成により一概に規定はできないが、不燃性の面から、R125やR134aなどの不燃性ハイドロフルオロカーボンを45重量%以上含む冷媒が好ましいといえる。

【0004】一方、冷媒は、冷凍システム内において様々な条件下で使用されるため、混合するハイドロフルオロカーボンの組成が、冷凍システム内各所において大きく異なることは好ましくない。冷凍システム内では、冷媒は気体、液体の両方の状態をとるため、混合するハイドロフルオロカーボン同士の沸点が大きく異なる場合には、混合冷媒の組成は、上記理由により冷凍システム内各所において、大きく異なる可能性がある。

【0005】R32、R143a、R125及びR134aの沸点は、それぞれ $-51.7^{\circ}\text{C}$ 、 $-47.4^{\circ}\text{C}$ 、 $-48.5^{\circ}\text{C}$ 及び $-26.3^{\circ}\text{C}$ であり、ハイドロフルオロカーボン混合冷媒系にR134aを使用する場合には、この点で注意が必要である。したがって、R125使用混合冷媒においては、その含有量は20～80重量%、特に40～70重量%であることが好ましい。含有量が20重量%未満では不燃性をもたせるために、さらにR134aなどの沸点の大きく異なる冷媒を多量に必要とし、上記理由から好ましくない。また、R125の含有量が80重量%を超えると効率が低下するため好ましくない。

【0006】これらの点から、これまでのR22冷媒に対する代替としては、R32とR125とR134aとの重量比23:25:52の混合物（以下、R407Cと称する。）、重量比25:15:60の混合物、R32とR125との重量比50:50の混合物（以下、R410Aと称する。）、R32とR125との重量比45:55の混合物（以下、R410Bと称する。）が好ましく、一方、R502冷媒に対する代替としては、R125とR143aとR134aとの重量比44:52:4の混合物（以下、R404Aと称する。）やR125とR143aとの重量比50:50の混合物（以下、R507と称する。）が好ましい。

【0007】このハイドロフルオロカーボン系冷媒は、従来の冷媒とは性質を異にし、それと併用される冷凍機

present state, but really it is good due to above-mentioned problem, to use refrigerant which mixes the aforementioned hydrofluorocarbon. In order to substitute R22, R502 refrigerant of namely, nowadays, from aspect of efficiency, R32, R143a which is a combustible is used, because incombustibility can be given as refrigerant entirely, it is desirable to mix R125, R134a to former. In case of R32/R134a mixture, content of R32 with 56 weight % or more being a combustible is shown in The international symposium on R22 & R502 Alternative Refrigerants, 1994, 166 page. normal is not possible unconditionally with refrigerant composition. You can say that from aspect of incombustibility, refrigerant which the R125 and R134a or other incombustibility hydrofluorocarbon 45 weight % or more is included is desirable.

[0004] On one hand, as for refrigerant, because it is used under various condition in inside refrigeration system, composition of hydrofluorocarbon which is mixed, as for differing largely in various parts inside refrigeration system is not desirable. Inside refrigeration system, as for refrigerant in order to take state of the both of gas, liquid, when boiling point of hydrofluorocarbon which is mixed differs largely, as for composition of mixed coolant, there is a possibility which the largely differs with above-mentioned reason in various parts inside refrigeration system

[0005] Boiling point of R32, R143a, R125 and R134a is respectively  $-51.7^{\circ}\text{C}$ ,  $-47.4^{\circ}\text{C}$ ,  $-48.5^{\circ}\text{C}$  and  $-26.3^{\circ}\text{C}$ , when the R134a is used for hydrofluorocarbon mixed coolant system, note is necessary in this point. Therefore, regarding R125 use mixed coolant, as for content it is desirable to be a 20 to 80 wt% and a especially 40 to 70 wt%. content under 20 wt% because incombustibility can be given, furthermore it needs coolant where R134a or other boiling point differs largely for large amount, is not desirable from above-mentioned reason. In addition, when content of R125 exceeds 80 wt%, because efficiency decreases, it is not desirable.

[0006] From these points, For former R22 coolant as substitution, blend of weight ratio 23:25:52 of R32 and R125 and R134a (Below, it names R407C.), the blend, R32 of weight ratio 25:15:60 and blend of weight ratio 50:50 of R125 (Below, it names R410A.), the blend (Below, it names R410B.) of weight ratio 45:55 of R32 and R125 is desirable, of the R125 and of R143a and of R134a blend of weight ratio 44:52:4 (Below, it names R404A.) and the blend (Below, it names R507.) of weight ratio 50:50 of R125 and R143a is desirable on one hand, as substitution for R502 coolant.

[0007] This hydrofluorocarbon type coolant conventional coolant differs property, polyalkylene glycol, polyol ester, poly

油としては、例えば特定の構造を有するポリアルキレングリコール、ポリオールエステル、ポリビニルエーテルなどの基油が検討され使用されている。しかしながら、ハイドロフルオロカーボン系冷媒は、従来の冷媒に比べ潤滑性能に劣るため、上記の基油に添加して潤滑性を向上させる添加剤の開発が望まれている。従来から冷凍機油に用いられる潤滑性向上剤としては、トリクレジルホスフェート（以下、TCPという）、トリフェニルホスフェート（以下、TPPという）などの中性リン酸エステルが一般的であった。しかし、これらの添加剤は摩擦部分の材料が鉄と鉄の組合せに対しては効果があるが、アルミ材の場合には摩擦を低減させる効果はなかった。

【0008】したがって、冷媒のクロロフルオロカーボン系のものの代替となりうるハイドロフルオロカーボン系のものを用いた場合、優れた潤滑性能を有し、特にアルミニウム材を用いる潤滑部分の摩擦を低減できる冷凍機油組成物が望まれていた。

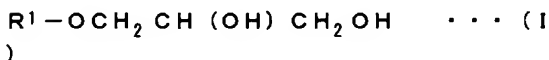
【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記観点からなされたもので、冷媒として、ハイドロフルオロカーボン系、ハイドロカーボン系、エーテル系、二酸化炭素系又はアンモニア系のもの、好ましくは環境汚染で問題となっている冷媒のクロロフルオロカーボン系のものの代替となりうるハイドロフルオロカーボン系のものを用いた場合、優れた潤滑性能を有し、特にアルミニウム材を用いる潤滑部分の摩擦を低減できる冷凍機油組成物を提供することを目的とするものである。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者らは鋭意研究を重ねた結果、基油に特定のグリセリルエーテル化合物を配合することにより、上記本発明の目的を効果的に達成しうることを見出し本発明を完成したものである。すなわち、本発明の要旨は下記の通りである。

（１）鉱油及び／又は合成油からなる基油に、下記一般式（１）



（式中、 $R^1$ は炭素数１０～２２のアルキル基を示す。）で表されるグリセリルエーテル化合物を、組成物全量基準で０．０１～１０重量％配合することを特徴とする冷凍機油組成物。

vinyl ether or other group oil which possesses the for example specific structure that as refrigeration oil which is jointly used, is examined and is used. But, as for hydrofluorocarbon type coolant, because it is inferior to lubrication performance in comparison with conventional coolant, adding to above-mentioned base oil, development of additive which improves is desired lubricity. From until recently, tricresyl phosphate (Below, TCP you call), triphenyl phosphate (Below, TPP you call) or other neutral phosphate ester was general as lubricity improving agent which is used for refrigeration oil. But, these additive material of friction part is an effect vis-a-vis the combination of iron and iron, but in case of aluminum there was not an effect which decreases friction.

[0008] Therefore, when those of hydrofluorocarbon type which can become substitution of those of chlorofluorocarbon type of coolant are used, it possessed lubrication performance which is superior, refrigerator oil composition which can decrease wear of lubricated part amount which uses especially aluminum was desired.

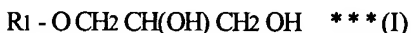
[0009]

[Problems to be Solved by the Invention] As for this invention, being something which can be done from the above-mentioned viewpoint, as coolant, things such as hydrofluorocarbon type, hydrocarbon type, ether, carbon dioxide type or ammonia type. When those of hydrofluorocarbon type which can become substitution of those of the chlorofluorocarbon type of coolant which becomes problem with preferably environmental contamination are used, it is something which designates that refrigerator oil composition which can decrease the wear of lubricated part amount which possesses lubrication performance which is superior, uses especially aluminum is offered as object.

[0010]

[Means to Solve the Problems] It is something where these inventors discover fact that it can achieve the object of above-mentioned this invention to effectively and result of the diligent research, by combining specific glyceryl ether compound to base oil, completes this invention. gist of namely, this invention is below-mentioned sort.

(1) In base oil which consists of mineral oil and/or synthetic oil, below-mentioned General Formula (1)



Glyceryl ether compound which is displayed with (In Formula,  $R^1$  shows carbon number 10 to 22 alkyl group.), with composition total amount reference 0.01 to 10 wt% thereof refrigerator oil composition which designates that it

(2) 基油が含酸素系合成油である (1) 記載の冷凍機油組成物。

(3) 含酸素系合成油がポリビニルエーテル、ポリオールエステル、ポリアルキレングリコールから選ばれる少なくとも一種である (2) 記載の冷凍機油組成物。

(4) 下記一般式 (XVI)

[0011]

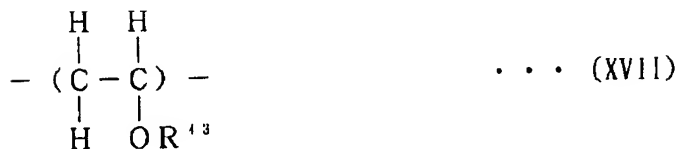
[化3]



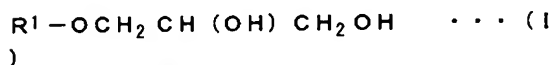
[0012] (式中、R<sup>42</sup>は炭素数1~3の分子内にエーテル結合を有するもしくは有しない炭化水素基を示す。) で表される構成単位 (A) と下記一般式 (XVII)

[0013]

[化4]



[0014] (式中、R<sup>43</sup>は炭素数3~20の分子内にエーテル結合を有するもしくは有しない炭化水素基を示す。) で表される構成単位 (B) とを有するポリビニルエーテル共重合体 [ただし、構成単位 (A) のR<sup>42</sup>と構成単位 (B) のR<sup>43</sup>は同一ではない。] を含む基油に、下記一般式 (I)



(式中、R<sup>1</sup>は炭素数10~22のアルキル基を示す。) で表されるグリセリルエーテル化合物を、組成物全量基準で0.01~10重量%配合することを特徴とする冷凍機油組成物。

combines as feature.

(2) Refrigerator oil composition which is stated in (1) where base oil is oxygen containing synthetic oil.

(3) Refrigerator oil composition which is stated in (2) which is at least one kind where oxygen containing synthetic oil is chosen from poly vinyl ether, polyol ester and polyalkylene glycol.

(4) Below-mentioned General Formula (XVI)

[0011]

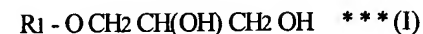
[Chemical Formula 3]

[0012] Are displayed with (In Formula, R<sub>42</sub> has ether bond in carbon number 1 to 3 intramolecular or hydrocarbon group which it does not possess is shown.) constituting unit (A) and below-mentioned General Formula (XVII) which

[0013]

[Chemical Formula 4]

[0014] Poly vinyl ether copolymer which possesses constituting unit (B) which is displayed with (In Formula, R<sub>43</sub> has ether bond in carbon number 3 to 20 intramolecular or hydrocarbon group which it does not possess is shown.) (however, R<sub>42</sub> of constituting unit (A) and R<sub>43</sub> of constituting unit (B) are not the same.) In base oil which is included, below-mentioned General Formula (I)



Glyceryl ether compound which is displayed with (In Formula, R<sup>1</sup> shows carbon number 10 to 22 alkyl group.), with composition total amount reference 0.01 to 10 wt% thereof refrigerator oil composition which designates that it combines as feature.

(5) 構成単位 (A) において、 $R^{42}$ がエチル基であり、構成単位 (B) において、 $R^{43}$ がイソブチル基である  
(4) 記載の冷凍機油組成物。

[0015]

【発明の実施の形態】以下に、本発明の実施の形態について説明する。本発明の冷凍機油組成物においては、基油として鉱油及び／又は合成油が用いられる。この鉱油や合成油については、一般に冷凍機油の基油として用いられているものであればよく、特に制限はないが、 $40^{\circ}\text{C}$ における動粘度が $2 \sim 500 \text{ mm}^2/\text{s}$ 、特に $5 \sim 200 \text{ mm}^2/\text{s}$ 、とりわけ $10 \sim 100 \text{ mm}^2/\text{s}$ の範囲にあるものが好適である。また、この基油の低温流動性の指標である流動点については $-10^{\circ}\text{C}$ 以下であるのが望ましい。

【0016】このような鉱油、合成油は各種のものがあり、用途などに応じて適宜選定すればよい。鉱油としては、鉱油としては、例えばパラフィン系鉱油、ナフテン系鉱油、中間基系鉱油などが挙げられ、一方合成油としては、含酸素系合成油及び炭化水素系合成油などが挙げられる。合成油の中で、含酸素系合成油としては、分子中にエーテル基、ケトン基、エステル基、カーボネート基、ヒドロキシル基などを含有する合成油、さらにはこれらの基とともにヘテロ原子 (S, P, F, Cl, Si, N など) を含有する合成油が挙げられ、具体的には、ポリビニルエーテル、ポリオールエステル、ポリアルキレングリコール、ポリエステル、カーボネート誘導体、ポリエーテルケトン、フッ素化油などである。

【0017】上記含酸素系合成油については、最後に詳細に説明する。炭化水素系合成油としては、例えばポリ- $\alpha$ -オレフィンなどのオレフィン系重合体、アルキルベンゼン、アルキルナフタレンなどを挙げることができる。本発明の冷凍機油組成物においては、基油として前記鉱油を一種用いても二種以上を組み合わせ用いてもよく、また前記合成油を一種用いても二種以上を組み合わせ用いてもよく、あるいは鉱油一種以上と合成油一種以上を組み合わせ用いてもよい。合成油が鉱油よりも好ましいが、特に含酸素系合成油がR-134aなどのフロン冷媒との相溶性がよく、かつ潤滑性能に優れ好適である。中でも、ポリビニルエーテル、ポリオールエステル、ポリアルキレングリコールが好適である。

【0018】次に、基油に配合されるグリセリルエーテル化合物について説明する。グリセリルエーテル化合物

(5) In constituting unit (A),  $R^{42}$  is ethyl group, refrigerator oil composition which is stated in the (4) where  $R^{43}$  is isobutyl group in constituting unit (B).

[0015]

[Embodiment of Invention] Below, you explain concerning embodiment of this invention. Regarding refrigerator oil composition of this invention, it can use mineral oil and/or synthetic oil as base oil. Concerning this mineral oil and synthetic oil, generally if something which is used as base oil of refrigeration oil it should have been, there is no special restriction. kinematic viscosity in  $40^{\circ}\text{C}$  2 to  $500 \text{ mm}^2/\text{s}$  and especially 5 to  $200 \text{ mm}^2/\text{s}$ , especially those which is range of 10 to  $100 \text{ mm}^2/\text{s}$  is ideal. In addition, it is desirable to be a  $-10^{\circ}\text{C}$  or below concerning pour point which is a indicator of low temperature flow property of this base oil.

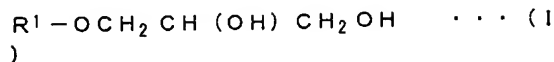
[0016] Are various ones and should have selected this kind of mineral oil, synthetic oil if appropriately according to application etc. As mineral oil, as mineral oil, you can list for example paraffin type mineral oil, naphthene type mineral oil, intermediate-based mineral oil, etc you can list the oxygen containing synthetic oil and hydrocarbon synthetic oil etc as synthetic oil on one hand. In synthetic oil, synthetic oil which contains ether group, ketone group, ester group, carbonate group, hydroxyl group etc in molecule as the oxygen containing synthetic oil, furthermore with these bases you can list synthetic oil which contains heteroatom (Such as S, P, F, Cl, Si, N), concretely, it is a poly vinyl ether, polyol ester, polyalkylene glycol, polyester, carbonate derivative, polyether ketone, fluorination oil etc.

[0017] Concerning above-mentioned oxygen containing synthetic oil, you explain lastly in detail. As hydrocarbon synthetic oil, for example poly-olefin or other olefin polymer, alkylbenzene and alkyl naphthalene etc can be listed. Even when one kind using aforementioned mineral oil regarding refrigerator oil composition of this invention, as base oil, it is possible to use combining 2 kinds or more, in addition even when one kind using aforementioned synthetic oil, combining 2 kinds or more to use it is possible, or combining mineral oil one kind or more and the synthetic oil one kind or more to use it is possible. synthetic oil it is desirable in comparison with mineral oil, but the especially oxygen containing synthetic oil compatibility of R-134a or other freon coolant is good, at the same time it is superior in lubrication performance and ideal. poly vinyl ether, polyol ester, polyalkylene glycol is ideal even among them.

[0018] Next, you explain concerning glyceryl ether compound which is combined in base oil. As for glyceryl ether compound,



は、下記一般式 (I)



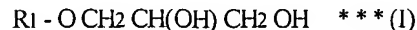
で表され、 $R^1$  は炭素数 10～22 のアルキル基であり、直鎖状でも分岐鎖状どちらでもよい。炭素数が 10 以下であると、摩擦低減効果が小さく、22 を超えると、摩擦低減効果が小さくなるとともに基油への溶解性が劣るので好ましくない。具体的には、各種デシル基、各種ウンデシル基、各種ドデシル基、各種トリデシル基、各種テトラデシル基、各種ペンタデシル、各種ヘキサデシル基、各種ヘプタデシル基、各種オクタデシル基、各種ノナデシル基、各種エイコシル基、各種ヘンエイコシル基、各種ドコシル基を挙げることができ、中でもトリデシル基、イソペンタデシル基、イソオクタデシル基のものが好ましい。

【0019】上記のグリセリルエーテル化合物は、一種又は二種以上を組み合わせて使用してもよい。グリセリルエーテル化合物の配合量は、組成物全量基準で 0.01～10 重量%である。この配合量が 0.01 重量%未満では本発明の目的が充分に発揮されず、10 重量%を超えるとその量の割には効果の向上がみられず、また基油に対する溶解性が低下する。好ましい配合量は 0.1～3 重量%の範囲である。

【0020】本発明の冷凍機油組成物には、必要に応じ公知の各種添加剤、例えばリン酸エステル、亜リン酸エステルなどの極圧剤；フェノール系、アミン系の酸化防止剤；さらにはフェニルグリシジルエーテル、シクロヘキセンオキシド、エポキシ化大豆油などのエポキシ化合物などの安定剤；ベンゾトリアゾール、ベンゾトリアゾール誘導体などの銅不活性化剤；シリコン油、フッ化シリコン油などの消泡剤などを適宜配合することができる。

【0021】本発明の冷凍機油組成物が適用される冷凍機に用いられる冷媒としては、ハイドロフルオロカーボン系、フルオロカーボン系、ハイドロカーボン系、エーテル系、二酸化炭素系又はアンモニア系冷媒が用いられるが、これらの中でハイドロフルオロカーボン系冷媒が好ましい。このハイドロフルオロカーボン系冷媒としては、例えば 1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン ( $R_{134a}$ )、ジフルオロメタン ( $R_{32}$ )、ペンタフルオロエタン ( $R_{125}$ ) 及び 1, 1, 1-トリフルオロエタン ( $R_{143a}$ ) が好ましく、これらは単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。これらのハイドロフルオロカーボンは、オゾン層を破壊するおそれがなく、圧縮冷凍機用冷媒として好ましいものである。また、混合冷媒の例としては、 $R_{32}$  と  $R_{125}$

below-mentioned General Formula (I)



So it is displayed,  $R^1$  is carbon number 10 to 22 alkyl group, with straight chain and it is good branched chain whichever. When carbon number is 10 or below, wear reduction effect to be small, when it exceeds the 22, as friction-reducing effect becomes small, because solubility to base oil is inferior, it is not desirable. Concretely, it can list various decyl group, various undecyl group, various dodecyl group, various tridecyl group, various tetradecyl group, various pentadecyl, various hexadecyl group, various heptadecyl group, various octadecyl group, various nonadecyl group, various eicosyl group, various heneicosyl group, various docosyl group, those of tridecyl group, isopentadecyl group, iso octadecyl group are desirable even among them.

[0019] It is possible to use above-mentioned glyceryl ether compound, combining one, two or more kinds. compounded amount of glyceryl ether compound is 0.01 to 10 weight% with composition total amount standard. This compounded amount under 0.01 wt% object of this invention is not shown in the satisfactory, when it exceeds 10 weight%, quantity cannot see the improvement of effect comparatively, solubility in addition for the base oil decreases. Desirable compounded amount is range of 0.1 to 3 wt%.

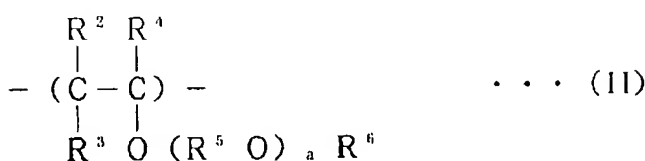
[0020] Various additives of public knowledge and for example phosphate ester, phosphite ester or other extreme-pressure additive; antioxidant of phenol type, amine type; furthermore phenyl glycidyl ether, cyclohexene oxide, epoxidized soybean oil or other epoxy compound or other stabilizer; benzotriazole, benzotriazole derivative or other copper inactivator; silicone oil, fluoride silicone oil or other foam inhibitor etc can be combined appropriately to refrigerator oil composition of this invention according to need.

[0021] It can use hydrofluorocarbon type, fluorocarbon type, hydrocarbon type, ether, carbon dioxide system or ammonia refrigerant, as refrigerant which is used for refrigerator where refrigerator oil composition of this invention is applied, but hydrofluorocarbon type refrigerant is desirable among these. As this hydrofluorocarbon type refrigerant, for example 1,1,1,2-tetrafluoroethane ( $R_{134a}$ ), difluoromethane ( $R_{32}$ ), pentafluoroethane ( $R_{125}$ ) and 1,1,1-trifluoroethane ( $R_{143a}$ ) are desirable, are possible to use these with alone, combining 2 kinds or more to use are possible. These hydrofluorocarbon is not a possibility of destroying ozone layer, they are desirable ones as refrigerant for compressed refrigerator. In addition, mixture of weight ratio 23:25:52 of  $R_{32}$  and  $R_{125}$  and the  $R_{134a}$  (Below, it names  $R_{407C}$ ), mixture,  $R_{32}$  of weight

とR134aとの重量比23:25:52の混合物（以下、R407Cと称する。）、重量比25:15:60の混合物、R32とR125との重量比50:50の混合物（以下、R410Aと称する。）、R32とR125との重量比45:55の混合物（以下、R410Bと称する。）、R125とR143aとR134aとの重量比44:52:4の混合物（以下、R404Aと称する。）、R125とR143aとの重量比50:50の混合物（以下、R507と称する。）などが挙げられる。最後に、基油として使用する含酸素系合成油について詳述する。前記のポリビニルエーテルとしては、例えば一般式（II）

【0022】

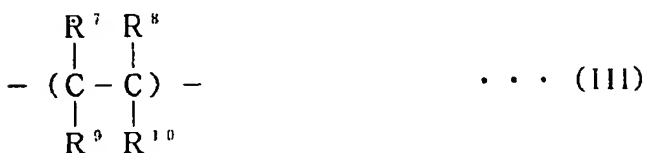
【化5】



【0023】（式中、R<sup>2</sup>～R<sup>4</sup>はそれぞれ水素原子又は炭素数1～8の炭化水素基を示し、それらはたがいにも同一でも異なってもよく、R<sup>5</sup>は炭素数1～10の二価の炭化水素基又は炭素数2～20の二価のエーテル結合酸素含有炭化水素基、R<sup>6</sup>は炭素数1～20の炭化水素基、aはその平均値が0～10の数値を示し、R<sup>2</sup>～R<sup>6</sup>は構成単位毎に同一でもそれぞれ異なってもよく、またR<sup>5</sup>Oが複数ある場合には、複数のR<sup>5</sup>Oは同一でも異なってもよい。）で表される構成単位を有するポリビニルエーテル系化合物（1）が挙げられる。また、上記一般式（II）で表される構成単位と、下記一般式（III）

【0024】

【化6】



【0025】（式中、R<sup>7</sup>～R<sup>10</sup>は、それぞれ水素原子又は炭素数1～20の炭化水素基を示し、それらはたがいにも同一でも異なってもよく、またR<sup>7</sup>～R<sup>10</sup>は構成単位毎に同一でもそれぞれ異なってもよい。）で

ratio 25:15:60 and mixture of weight ratio 50:50 of the R125 (Below, it names R410A.), mixture of weight ratio 45:55 of R32 and R125 (Below, it names R410B.), the mixture of weight ratio 44:52:4 of R125 and R143a and R134a (Below, it names R404A.), you can list R125 and mixture (Below, it names R507.) etc of weight ratio 50:50 of the R143a as example of mixed coolant. Lastly, you detail as base oil concerning oxygen containing synthetic oil which you use. As aforementioned poly vinyl ether, for example General Formula (II)

[0022]

[Chemical Formula 5]

[0023] You can list poly vinyl ether type compound (1) which possesses constituting unit which is displayed with (Inside of Formula, R2 to R4 to show respective hydrogen atom or carbon number 1 to 8 hydrocarbon group, As for those as for identical or different and R5 hydrocarbon group of carbon number 1 to 10 divalent or the ether bond oxygen-containing hydrocarbon group of carbon number 2 to 20 divalent, as for R6 as for carbon number 1 to 20 hydrocarbon group and the mean value shows quantity of 0 to 10 mutually, R2 to R6 may differ being same every constituting unit, respectively, in addition when the R5 O is a plural, R5 O of plural may be being same, differing.). In addition, are displayed with above-mentioned General Formula (II) constituting unit and below-mentioned general formula (III) which

[0024]

[Chemical Formula 6]

[0025] You can use also poly vinyl ether compound (2) which consists of block or random copolymer which possesses with constituting unit which is displayed with (In Formula, R7 to R10 shows respective hydrogen atom or carbon number 1 to 20

表される構成単位とを有するブロック又はランダム共重合体からなるポリビニルエーテル化合物(2)も使用することができる。また、上記ポリビニルエーテル系化合物(1)とポリビニルエーテル系化合物(2)との混合物からなるポリビニルエーテル系化合物(3)も使用することができる。

[0026] 前記一般式(II)における $R^2 \sim R^4$ はそれぞれ水素原子又は炭素数1~8、好ましくは1~4の炭化水素基を示す。ここで炭化水素基とは、具体的にはメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、各種ブチル基、各種ペンチル基、各種ヘキシル基、各種ヘプチル基、各種オクチル基のアルキル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、各種メチルシクロヘキシル基、各種エチルシクロヘキシル基、各種ジメチルシクロヘキシル基などのシクロアルキル基、フェニル基、各種メチルフェニル基、各種エチルフェニル基、各種ジメチルフェニル基のアリール基、ベンジル基、各種フェニルエチル基、各種メチルベンジル基のアリールアルキル基を挙げることができる。なお、これらの $R^2 \sim R^4$ としては、特に水素原子が好ましい。

[0027] 一方、一般式(II)中の $R^5$ は、炭素数1~10、好ましくは2~10の二価の炭化水素基又は炭素数2~20の二価のエーテル結合酸素含有炭化水素基を示すが、ここで炭素数1~10の二価の炭化水素基とは、具体的にはメチレン基；エチレン基；フェニルエチレン基；1,2-プロピレン基；2-フェニル-1,2-プロピレン基；1,3-プロピレン基；各種ブチレン基；各種ペンチレン基；各種ヘキシレン基；各種ヘプチレン基；各種オクチレン基；各種ノニレン基；各種デシレン基の二価の脂肪族基、シクロヘキサン；メチルシクロヘキサン；エチルシクロヘキサン；ジメチルシクロヘキサン；プロピルシクロヘキサンなどの脂環式炭化水素に2個の結合部位を有する脂環式基、各種フェニレン基；各種メチルフェニレン基；各種エチルフェニレン基；各種ジメチルフェニレン基；各種ナフチレン基などの二価の芳香族炭化水素基、トルエン；キシレン；エチルベンゼンなどのアルキル芳香族炭化水素のアルキル基部分と芳香族部分にそれぞれ一価の結合部位を有するアルキル芳香族基、キシレン；ジエチルベンゼンなどのポリアルキル芳香族炭化水素のアルキル基部分に結合部位を有するアルキル芳香族基などを挙げることができる。これらの中で炭化数2~4の脂肪族基が特に好ましい。

[0028] また、炭素数2~20の二価のエーテル結合酸素含有炭化水素基の具体例としては、メトキシメチ

hydrocarbon group, as for those mutually identical or different, in addition as for  $R_7$  to  $R_{10}$  being the same every constituting unit, respectively, is possible to differ. In addition, you can use also polyvinylether type compound (3) which consists of blend of the above-mentioned polyvinylether type compound (1) and polyvinylether type compound (2).

[0026]  $R_2$  to  $R_4$  in aforementioned General Formula (II) shows hydrocarbon group of the respective hydrogen atom or carbon number 1 to 8 and preferably 1 to 4. hydrocarbon group, alkyl group of methyl group, ethyl group, *n*-propyl group, isopropyl group, various butyl group, various pentyl group, various hexyl group, various heptyl group, various octyl group, cyclopentyl group, cyclohexyl group, various methyl cyclohexyl group, various ethyl cyclohexyl group, various dimethyl cyclohexyl group or other cycloalkyl group, aryl group of phenyl group, various methyl phenyl group, various ethyl phenyl group, various dimethyl phenyl group, aryl alkyl group of benzyl group, various phenylethyl group, various methylbenzyl group can be listed concretely here. Furthermore, especially hydrogen atom is desirable as these  $R_2$  to  $R_4$ .

[0027] On one hand,  $R_5$  in General Formula (II), shows hydrocarbon group of divalent of the carbon number 1 to 10 and preferably 2 to 10 or ether bond oxygen-containing hydrocarbon group of carbon number 2 to 20 divalent, but hydrocarbon group of the carbon number 1 to 10 divalent, concrete here methylene group; ethylene group; phenyl ethylene group; 1,2-propylene group; 2-phenyl-1,2-propylene group; 1,3-propylene group; various butylene group; various pentylene group; various hexylene group; various heptylene group; various octylene group; various nonylene group; aliphatic group of divalent of various decylene group, cyclohexane; methylcyclohexane; ethyl cyclohexane; dimethyl cyclohexane; alicyclic group and various phenylene group which possess the binding site of 2 in propyl cyclohexane or other alicyclic hydrocarbon; various methyl phenylene group; various ethyl phenylene group; various dimethyl phenylene group; aromatic hydrocarbon group of various naphthylene group or other divalent, toluene; xylene; alkyl aromatic group which possesses binding site of the respective monovalent in alkyl group portion and aromatic portion of ethyl benzene or other alkyl aromatic hydrocarbon and the xylene; alkyl aromatic group etc which possesses binding site in alkyl group portion of the diethyl benzene or other poly alkyl aromatic hydrocarbon can be listed. aliphatic group of carbonizing Mathematical Formula 2 to 4 especially is desirable among these.

[0028] In addition, methoxy methylene group; methoxy ethylene group; methoxymethyl ethylene group; 1,1-bis

レン基；メトキシエチレン基；メトキシメチルエチレン基；1, 1-ビスメトキシメチルエチレン基；1, 2-ビスメトキシメチルエチレン基；エトキシメチルエチレン基；(2-メトキシエトキシ)メチルエチレン基；(1-メチル-2-メトキシ)メチルエチレン基などを好適に挙げることができる。なお、一般式 (I) における  $a$  は  $R^5 O$  の繰返し数を示し、その平均値が 0 ~ 10、好ましくは 0 ~ 5 の範囲の数である。 $R^5 O$  が複数ある場合には、複数の  $R^5 O$  は同一でも異なってもよい。

【0029】さらに、一般式 (II) における  $R^6$  は炭素数 1 ~ 20、好ましくは 1 ~ 10 の炭化水素基を示すが、この炭化水素基とは、具体的にはメチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、イソプロピル基、各種ブチル基、各種ペンチル基、各種ヘキシル基、各種ヘプチル基、各種オクチル基、各種ノニル基、各種デシル基のアルキル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、各種メチルシクロヘキシル基、各種エチルシクロヘキシル基、各種プロピルシクロヘキシル基、各種ジメチルシクロヘキシル基などのシクロアルキル基、フェニル基、各種メチルフェニル基、各種エチルフェニル基、各種ジメチルフェニル基、各種プロピルフェニル基、各種トリメチルフェニル基、各種ブチルフェニル基、各種ナフチル基などのアリール基、ベンジル基、各種フェニルエチル基、各種メチルベンジル基、各種フェニルプロピル基、各種フェニルブチル基のアリールアルキル基などを挙げることができる。

【0030】このポリビニルエーテル系化合物 (1) は、前記一般式 (II) で表される構成単位を有するものであるが、その繰返し数 (重合度) は、所望する動粘度に応じ適宜選択すればよい。また、該ポリビニルエーテル系化合物は、その炭素/酸素モル比が 4.2 ~ 7.0 の範囲にあるものが好ましい。該モル比が 4.2 未満では、吸湿性が高くなる場合があり、また 7.0 を超えると、冷媒との相溶性が低下する場合がある。

【0031】また、ポリビニルエーテル系化合物 (2) は、前記一般式 (II) で表される構成単位と前記一般式 (III) で表される構成単位とを有するブロック又はランダム共重合体からなるものであって、該一般式 (III) において、 $R^7 \sim R^{10}$  は、それぞれ水素原子又は炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基を示し、それらはたがいにより異なってもよい。ここで、炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基としては、上記一般式 (II) における  $R^6$  の説明において例示したものと同一ものを挙げることができる。なお、 $R^7 \sim R^{10}$  は構成単位毎により異なってもよい。

【0032】該一般式 (II) で表される構成単位と一般

methoxymethyl ethylene group; 1,2-bis methoxymethyl ethylene group; the ethoxymethyl ethylene group; (2-methoxy ethoxy) methyl ethylene group; (1-methyl-2-methoxy) methyl ethylene group etc can be listed to ideal as the embodiment of ether bond oxygen-containing hydrocarbon group of carbon number 2 to 20 divalent.

Furthermore, a in General Formula (II) shows repeat number of the  $R^5 O$ , mean value is number of ranges of 0 to 10 and preferably 0 to 5. When  $R^5 O$  is a plural,  $R^5 O$  of plural may be being the same, differing.

[0029] Furthermore, As for  $R^6$  in General Formula (II) carbon number 1 to 20, hydrocarbon group of preferably 1 to 10 is shown, but, This hydrocarbon group, Concrete alkyl group of methyl group, ethyl group,  $n$ -propyl group, isopropyl group, various butyl group, various pentyl group, various hexyl group, various heptyl group, various octyl group, various nonyl group, various decyl group, cyclopentyl group, cyclohexyl group, various methyl cyclohexyl group, various ethyl cyclohexyl group, various propyl cyclohexyl group, various dimethyl cyclohexyl group or other cycloalkyl group, the phenyl group, various methyl phenyl group, various ethyl phenyl group, various dimethylphenyl group, various propyl phenyl group, various trimethyl phenyl group, various butyl phenyl group, various naphthyl group or other aryl group and aryl alkyl group etc of benzyl group, various phenylethyl group, various methylbenzyl group, various phenylpropyl group, various phenyl butyl group can be listed.

[0030] This poly vinyl ether type compound (1) is something which possesses constituting unit which is displayed with aforementioned General Formula (II), if, but repeat number (degree of polymerization), according to the kinematic viscosity which is desired appropriately it should have selected. In addition, as for said poly vinyl ether type compound, those where carbon/oxygen mole ratio is a range of the 4.2 to 7.0 are desirable. said mole ratio under 4.2, are times when moisture absorption becomes high, in addition when it exceeds 7.0, are times when compatibility of the refrigerant decreases.

[0031]

[0032] It should have selected degree of polymerization of poly

式 (III) で表される構成単位とを有するブロックまたはランダム共重合体からなるポリビニルエーテル系化合物 (2) の重合度は、所望する動粘度に応じて適宜選択すればよい。また、このポリビニルエーテル系化合物は、その炭素／酸素モル比が 4.2 ～ 7.0 の範囲にあるものが好ましい。該モル比が 4.2 未満では、吸湿性が高くなる場合があり、また 7.0 を超えると、冷媒との相溶性が低下する場合がある。

【0033】さらに、ポリビニルエーテル化合物 (3) は、前記ポリビニルエーテル系化合物 (1) と前記ポリビニルエーテル系化合物 (2) との混合物からなるものであるが、その混合割合については特に制限はない。本発明に用いられるポリビニルエーテル系化合物 (1) 及び (2) は、それぞれ対応するビニルエーテル系モノマーの重合、及び対応するオレフィン性二重結合を有する炭化水素モノマーと、対応するビニルエーテル系モノマーとの共重合により製造することができる。ここで用いることができるビニルエーテル系モノマーは、下記一般式 (IV)

【0034】

【化 7】



【0035】(式中、 $R^2 \sim R^6$  及び  $a$  は、前記と同じである。) で表されるものである。このビニルエーテル系モノマーとしては、上記ポリビニルエーテル系化合物 (1)、(2) に対応する各種のものがあるが、例えばビニルメチルエーテル；ビニルエチルエーテル；ビニル- $n$ -プロピルエーテル；ビニル-イソプロピルエーテル；ビニル- $n$ -ブチルエーテル；ビニル-イソブチルエーテル；ビニル- $sec$ -ブチルエーテル；ビニル- $tert$ -ブチルエーテル；ビニル- $n$ -ペンチルエーテル；ビニル- $n$ -ヘキシルエーテル；ビニル-2-メトキシエチルエーテル；ビニル-2-エトキシエチルエーテル；ビニル-2-メトキシ-1-メチルエチルエーテル；ビニル-2-メトキシ-2-メチルエチルエーテル；ビニル-3,6-ジオキサヘプチルエーテル；ビニル-3,6,9-トリオキサデシルエーテル；ビニル-1,4-ジメチル-3,6-ジオキサヘプチルエーテル；ビニル-1,4,7-トリメチル-3,6,9-トリオキサデシルエーテル；ビニル-2,6-ジオキサ-4-ヘプ

vinylether type compound (2) which consists of the block or random copolymer which possesses with constituting unit which is displayed with said General Formula (II) and constituting unit which is displayed with general formula (III), appropriately according to kinematic viscosity which if is desired. In addition, as for this poly vinyl ether type compound, those where carbon / oxygen mole ratio is a range of the 4.2 to 7.0 are desirable. said mole ratio under 4.2, are times when moisture absorption becomes high, in addition when it exceeds 7.0, are times when compatibility of the refrigerant decreases.

[0033] Furthermore, poly vinyl ether compound (3) is something which consists of blend of the aforementioned poly vinyl ether type compound (1) and aforementioned poly vinyl ether type compound (2), but concerning the mixture fraction there is not especially restriction. It can produce poly vinyl ether type compound (1) and (2) which is used for this invention, the polymerization and of vinyl ether type monomer which corresponds respectively and with copolymerization with vinyl ether type monomer which corresponds with hydrocarbon monomer which possesses olefinic double bond which corresponds. As for vinyl ether type monomer which can be used here, below-mentioned General Formula (IV)

[0034]

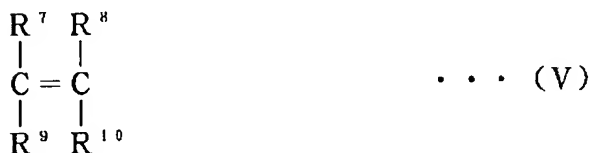
[Chemical Formula 7]

[0035] It is something which is displayed with (In Formula,  $R^2$  to  $R^6$  and  $a$  are same as description above.). As this vinyl ether type monomer, there are various ones which correspond to the above-mentioned poly vinyl ether type compound (1), (2), but for example vinyl methyl ether; vinyl ethyl ether; vinyl- $n$ -propyl ether; vinyl-isopropyl ether; vinyl- $n$ -butyl ether; vinyl-isobutyl ether; vinyl- $s$ -butyl ether; vinyl- $t$ -butyl ether; vinyl- $n$ -pentyl ether; vinyl- $n$ -hexyl ether; vinyl-2-methoxyethyl ether; vinyl-2-ethoxyethyl ether; vinyl-2-methoxy-1-methylethyl ether; vinyl-2-methoxy-2-methyl ether; vinyl-3,6-di oxahexyl ether; vinyl-3,6,9-tri oxadecyl ether; vinyl-1,4-di methyl-3,6-di oxahexyl ether; vinyl-1,4,7-trimethyl-3,6,9-tri oxadecyl ether; vinyl-2,6-di oxadecyl ether; vinyl-2,6,9-tri oxadecyl ether; 1-methoxy propene; 1-ethoxy propene; 1- $n$ -propoxy propene; 1-isopropoxy propene; 1- $n$ -butoxy propene; 1-isobutoxy propene; 1- $s$ -butoxy propene; 1-

チルエーテル；ビニル-2, 6, 9-トリオキサ-4-  
 デシルエーテル；1-メトキシプロペン；1-エトキシ  
 プロペン；1-n-プロポキシプロペン；1-イソプロ  
 ポキシプロペン；1-n-ブトキシプロペン；1-イソ  
 ブトキシプロペン；1-sec-ブトキシプロペン；1-  
 tert-ブトキシプロペン；2-メトキシプロペン  
 ；2-エトキシプロペン；2-n-プロポキシプロペン  
 ；2-イソプロポキシプロペン；2-n-ブトキシプロ  
 ペン；2-イソブトキシプロペン；2-sec-ブトキシ  
 プロペン；2-tert-ブトキシプロペン；1-メ  
 トキシ-1-ブテン；1-エトキシ-1-ブテン；1-  
 n-プロポキシ-1-ブテン；1-イソプロポキシ-1-  
 ブテン；1-n-ブトキシ-1-ブテン；1-イソブ  
 トキシ-1-ブテン；1-sec-ブトキシ-1-ブテ  
 ン；1-tert-ブトキシ-1-ブテン；2-メトキシ  
 シ-1-ブテン；2-エトキシ-1-ブテン；2-n-  
 プロポキシ-1-ブテン；2-イソプロポキシ-1-ブ  
 テン；2-n-ブトキシ-1-ブテン；2-イソブトキ  
 シ-1-ブテン；2-sec-ブトキシ-1-ブテン；  
 2-tert-ブトキシ-1-ブテン；2-メトキシ-  
 2-ブテン；2-エトキシ-2-ブテン；2-n-プロ  
 ポキシ-2-ブテン；2-イソプロポキシ-2-ブテ  
 ン；2-n-ブトキシ-2-ブテン；2-イソブトキシ  
 -2-ブテン；2-sec-ブトキシ-2-ブテン；2-  
 tert-ブトキシ-2-ブテンなどが挙げられる。こ  
 れらのビニルエーテル系モノマーは公知の方法により製  
 造することができる。また、オレフィン性二重結合を有  
 する炭化水素モノマーは、下記一般式 (V)

[0036]

[化8]



[0037] (式中、 $R^7 \sim R^{10}$ は前記と同じである。  
 )で表されるものであり、該モノマーとしては、例えば  
 エチレン、プロピレン、各種ブテン、各種ペンテン、各  
 種ヘキセン、各種ヘプテン、各種オクテン、ジイソブチ  
 レン、トリイソブチレン、スチレン、各種アルキル置換  
 スチレンなどを挙げる事ができる。本発明に用いられ  
 るポリビニルエーテル系化合物としては、次の末端構造  
 を有するもの、すなわちその一つの末端が、一般式 (VI  
 )又は (VII)

[0038]

tert-butoxy propene; 2-methoxy propene; 2-ethoxy  
 propene; 2-n-propoxy propene; 2-isopropoxy propene; 2-  
 n-butoxy propene; 2-isobutoxy propene; 2-s-butoxy  
 propene; 2-tert-butoxy propene; 1-methoxy-1-butene  
 ; 1-ethoxy-1-butene; 1-n-propoxy-1-butene; 1-  
 isopropoxy-1-butene; 1-n-butoxy-1-butene; 1-  
 isobutoxy-1-butene; 1-s-butoxy-1-butene; 1-tert-  
 butoxy-1-butene; 2-methoxy-1-butene; 2-ethoxy  
 -1-butene; 2-n-propoxy-1-butene; 2-isopropoxy  
 -1-butene; 2-n-butoxy-1-butene; 2-isobutoxy-1-  
 butene; the 2-s-butoxy-1-butene; 2-tert-butoxy-1-  
 butene; 2-methoxy-2-butene; 2-ethoxy-2-butene; 2-  
 n-propoxy-2-butene; 2-isopropoxy-2-butene; 2-n-  
 butoxy-2-butene; the 2-isobutoxy-2-butene; 2-s-  
 butoxy-2-butene; you can list 2-tert-butoxy-2-  
 butene etc. It can produce these vinyl ether type monomer  
 with known method. In addition, as for hydrocarbon monomer  
 which possesses olefinic double bond, the below-mentioned  
 General Formula (V)

[0036]

[Chemical Formula 8]

[0037] It is something which is displayed with (In Formula,  $R^7$   
 to  $R^{10}$  is same as description above. ), for example ethylene,  
 propylene, various butene, various pentene, various hexene,  
 various heptene, various octene, diisobutylene, tri isobutylene,  
 styrene, various alkyl substituted styrene etc can be listed as  
 said monomer. Those which possess following end construction  
 as poly vinyl ether type compound which is used for the this  
 invention. Namely end of one, General Formula (VI) or (VII)

[0038]

## 【化 9】



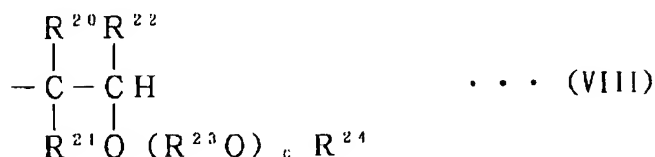
【0039】（式中、 $R^{11} \sim R^{13}$ は、それぞれ水素原子又は炭素数1～8の炭化水素基を示し、 $R^{11} \sim R^{13}$ はたがいに同一でも異なってもよく、 $R^{16} \sim R^{19}$ は、それぞれ水素原子又は炭素数1～20の炭化水素基を示し、 $R^{16} \sim R^{19}$ はたがいに同一でも異なってもよい。 $R^{14}$ は炭素数1～10の二価の炭化水素基又は炭素数2～20の二価のエーテル結合酸素含有炭化水素基、 $R^{15}$ は炭素数1～20の炭化水素基、 $b$ はその平均値が0～10の数を示し、 $R^{14}O$ が複数ある場合には、複数の $R^{14}O$ は同一でも異なってもよい。）で表され、かつ残りの末端が一般式(VIII)又は(IX)

## [Chemical Formula 9]

[0039] To be displayed with (In Formula,  $R^{11}$  to  $R^{13}$  shows respective hydrogen atom or carbon number 1 to 8 hydrocarbon group, as for  $R^{11}$  to  $R^{13}$  as for identical or different and  $R^{16}$  to  $R^{19}$ , shows respective hydrogen atom or carbon number 1 to 20 hydrocarbon group mutually,  $R^{16}$  to  $R^{19}$  may be being mutually same, differing. As for  $R^{14}$  hydrocarbon group of carbon number 1 to 10 divalent or ether bond oxygen-containing hydrocarbon group of carbon number 2 to 20 divalent, as for  $R^{15}$  as for carbon number 1 to 20 hydrocarbon group and  $b$  mean value shows the quantity of 0 to 10, when  $R^{14}O$  is a plural,  $R^{14}O$  of plural may be being same, differing.), at same time remaining end the General Formula (VIII) or (IX)

## 【0040】

## 【化 10】



【0041】（式中、 $R^{20} \sim R^{22}$ は、それぞれ水素原子又は炭素数1～8の炭化水素基を示し、 $R^{20} \sim R^{22}$ はたがいに同一でも異なってもよく、 $R^{25} \sim R^{28}$ は、それぞれ水素原子又は炭素数1～20の炭化水素基を示し、 $R^{25} \sim R^{28}$ はたがいに同一でも異なってもよい。 $R^{23}$ は炭素数1～10の二価の炭化水素基又は炭素数2～20の二価のエーテル結合酸素含有炭化水素基、 $R^{24}$ は炭素数1～20の炭化水素基、 $c$ はその平均値が0～10の数を示し、 $R^{23}O$ が複数ある場合には、複数の $R^{23}O$

## [0040]

## [Chemical Formula 10]

[0041] Those which possess structure which is displayed with (In Formula,  $R^{20}$  to  $R^{22}$  shows respective hydrogen atom or carbon number 1 to 8 hydrocarbon group, as for  $R^{20}$  to  $R^{22}$  as for identical or different and  $R^{25}$  to  $R^{28}$ , shows respective hydrogen atom or carbon number 1 to 20 hydrocarbon group mutually,  $R^{25}$  to  $R^{28}$  may be being mutually same, differing. As for  $R^{23}$  hydrocarbon group of carbon number 1 to 10 divalent or ether bond oxygen-containing hydrocarbon group of carbon number 2 to 20 divalent, as for

23Oは同一でも異なってもよい。)で表される構造を有するもの、及びその一つの末端が、上記一般式(VI)又は(VII)で表され、かつ残りの末端が一般式(X)

[0042]

[化11]



【0043】(式中、R<sup>29</sup>~R<sup>31</sup>は、それぞれ水素原子又は炭素数1~8の炭化水素基を示し、それらはたがい同一でも異なってもよい。)で表される構造を有するものが好ましい。このようなポリビニルエーテル系化合物の中で、特に次に挙げるものが本発明の冷凍機油組成物の基油として好適である。

(1) その一つの末端が一般式(VI)又は(VII)で表され、かつ残りの末端が一般式(VIII)又は(IX)で表される構造を有し、一般式(II)におけるR<sup>2</sup>~R<sup>4</sup>が共に水素原子、aが0~4の数、R<sup>5</sup>が炭素数2~4の二価の炭化水素基及びR<sup>6</sup>が炭素数1~20の炭化水素基であるもの。

(2) 一般式(II)で表される構成単位のみを有するものであって、その一つの末端が一般式(VI)で表され、かつ残りの末端が一般式(VIII)で表される構造を有し、一般式(II)におけるR<sup>2</sup>~R<sup>4</sup>が共に水素原子、aが0~4の数、R<sup>5</sup>が炭素数2~4の二価の炭化水素基及びR<sup>6</sup>が炭素数1~20の炭化水素基であるもの。

【0044】(3) その一つの末端が一般式(VI)又は(VII)で表され、かつ残りの末端が一般式(X)で表される構造を有し、一般式(II)におけるR<sup>2</sup>~R<sup>4</sup>が共に水素原子、aが0~4の数、R<sup>5</sup>が炭素数2~4の二価の炭化水素基及びR<sup>6</sup>が炭素数1~20の炭化水素基であるもの。

R<sub>24</sub> as for carbon number 1 to 20 hydrocarbon group and c mean value shows the quantity of 0 to 10, when R<sub>23</sub>O is a plural, R<sub>23</sub>O of plural may be being same, differing. ). end of and its one, to be displayed with the above-mentioned General Formula (VI) or (VII), at same time remaining end the General Formula (X)

[0042]

[Chemical Formula 11]

[0043] Those which possess structure which is displayed with (I n Formula, R<sub>29</sub> to R<sub>31</sub> shows respective hydrogen atom or carbon number 1 to 8 hydrocarbon group, those may be being mutually same, differing. ) are desirable. In this kind of poly vinyl ether type compound, those which especially are listed next it is ideal as base oil of refrigerator oil composition of this invention.

(1) End of one is displayed with General Formula (VI) or (VII), the R<sub>2</sub> to R<sub>4</sub> which possesses structure where at same time remaining end is displayed with General Formula (VIII) or (IX), in General Formula (II) together the hydrogen atom and a quantity of 0 to 4, R<sub>5</sub> those where the hydrocarbon group and R<sub>6</sub> of carbon number 2 to 4 divalent are carbon number 1 to 20 hydrocarbon group.

(2) Being something which possesses only constituting unit which is displayed with the General Formula (II), end of one being General Formula (VI), R<sub>2</sub> to R<sub>4</sub> where it is displayed, at same time remaining end being General Formula (VIII), possesses structure which is displayed, in General Formula (II) together the hydrogen atom and a quantity of 0 to 4, R<sub>5</sub> those where the hydrocarbon group and R<sub>6</sub> of carbon number 2 to 4 divalent are carbon number 1 to 20 hydrocarbon group.

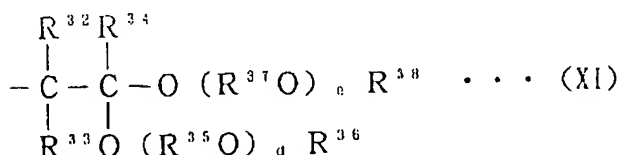
[0044] (3) R<sub>2</sub> to R<sub>4</sub> where end of one is displayed with General Formula (VI), or the (VII) at same time remaining end being General Formula (X), possesses the structure which is displayed, in General Formula (II) together hydrogen atom and the a quantity of 0 to 4, R<sub>5</sub> those where hydrocarbon group and the R<sub>6</sub> of carbon number 2 to 4 divalent are carbon number 1 to 20 hydrocarbon group.



(4) 一般式 (II) で表される構成単位のみを有するものであって、その一つの末端が一般式 (VI) で表され、かつ残りの末端が一般式 (IX) で表される構造を有し、一般式 (II) における  $R^2 \sim R^4$  が共に水素原子、 $a$  が  $0 \sim 4$  の数、 $R^5$  が炭素数  $2 \sim 4$  の二価の炭化水素基及び  $R^6$  が炭素数  $1 \sim 20$  の炭化水素基であるもの。また、本発明においては、前記一般式 (II) で表される構成単位を有し、その一つの末端が一般式 (VI) で表され、かつ残りの末端が一般式 (XI)

【0045】

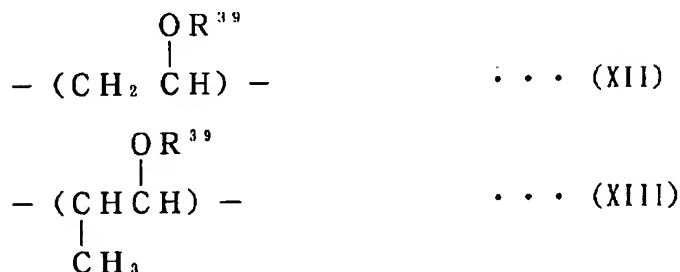
【化12】



【0046】(式中、 $R^{32} \sim R^{34}$ は、それぞれ水素原子又は炭素数  $1 \sim 8$  の炭化水素基を示し、それらはたがいに関しても異なってもよく、 $R^{35}$ 及び  $R^{37}$ はそれぞれ炭素数  $2 \sim 10$  の二価の炭化水素基を示し、それらはたがいに関しても異なってもよく、 $R^{36}$ 及び  $R^{38}$ はそれぞれ炭素数  $1 \sim 10$  の炭化水素基を示し、それらはたがいに関しても異なってもよく、 $d$ 及び  $e$ はそれぞれその平均値が  $0 \sim 10$  の数値を示し、それらはたがいに関しても異なってもよく、また複数の  $R^{35}O$ がある場合には複数の  $R^{35}O$ は同一でも異なってもよいし、複数の  $R^{37}O$ がある場合には複数の  $R^{37}O$ は同一でも異なってもよい。) で表される構造を有するポリビニルエーテル系化合物も使用することができる。さらに、本発明においては、下記一般式 (XII) 又は (XIII)

【0047】

【化13】



(4) Being something which possesses only constituting unit which is displayed with the General Formula (II), end of one being General Formula (VI),  $R^2$  to  $R^4$  where it is displayed, at same time remaining end being General Formula (IX), possesses structure which is displayed, in General Formula (II) together the hydrogen atom and a quantity of  $0$  to  $4$ ,  $R^5$  those where the hydrocarbon group and  $R^6$  of carbon number  $2$  to  $4$  divalent are carbon number  $1$  to  $20$  hydrocarbon group. In addition, regarding to this invention, to possess constituting unit which is displayed with aforementioned General Formula (II), end of one being the General Formula (VI) and be displayed, at same time remaining end the General Formula (XI)

[0045]

[Chemical Formula 12]

[0046] You can use also poly vinyl ether type compound which possesses structure which is displayed with (Inside of Formula, As for  $R^{32}$  to  $R^{34}$ , Respectively hydrogen atom or carbon number  $1$  to  $8$  hydrocarbon group to show, As for those mutually identical or different,  $R^{35}$  and  $R^{37}$  to show hydrocarbon group of respective carbon number  $2$  to  $10$  divalent, As for those mutually identical or different,  $R^{36}$  and  $R^{38}$  to show respectively carbon number  $1$  to  $10$  hydrocarbon group, As for those as for identical or different,  $d$  and  $e$  mean value shows the quantity of  $0$  to  $10$  mutually respectively, as for those when mutually identical or different, in addition there is a  $R^{35}O$  of plural, the  $R^{35}O$  of plural may be being same, differing when and, there is a  $R^{37}O$  of plural,  $R^{37}O$  of plural may be being same, differing. Furthermore, regarding to this invention, below-mentioned General Formula (XII) or (XIII)

[0047]

[Chemical Formula 13]

【0048】（式中、R<sup>39</sup>は炭素数1～8の炭化水素基を示す。）で表される構成単位からなり、かつ重量平均分子量が300～3,000（好ましくは300～2,000）であって、片方の末端が一般式（XIV）又は（XV）

【0049】

【化14】



【0050】（式中、R<sup>40</sup>は炭素数1～3のアルキル基、R<sup>41</sup>は炭素数1～8の炭化水素基を示す。）で表される構造を有するアルキルビニルエーテルの単独重合物又は共重合物からなるポリビニルエーテル系化合物も使用することができる。また、下記一般式（XVI）

【0051】

【化15】



【0052】（式中、R<sup>42</sup>は炭素数1～3の分子内にエーテル結合を有するもしくは有しない炭化水素基を示す。）で表される構成単位（A）と下記一般式（XVII）

【0053】

【化16】



【0054】（式中、R<sup>43</sup>は炭素数3～20の分子内にエーテル結合を有するもしくは有しない炭化水素基を示す。）で表される構成単位（B）とを有するポリビニルエーテル共重合体〔但し、構成単位（A）のR<sup>42</sup>及び（

[0048] To consist of constituting unit which is displayed with (In Formula, R<sup>39</sup> shows carbon number 1 to 8 hydrocarbon group. ), at sometime weight average molecular weight being 300 to 3,000 (preferably 300 to 2,000), end of one side General Formula (XIV) or (XV)

[0049]

[Chemical Formula 14]

[0050] You can use also poly vinyl ether type compound which consists of homopolymer or copolymer of the alkyl vinyl ether which possesses structure which is displayed with (In Formula, as for R<sup>40</sup> as for carbon number 1 to 3 alkyl group and R<sup>41</sup> the carbon number 1 to 8 hydrocarbon group is shown. ). In addition, below-mentioned General Formula (XVI)

[0051]

[Chemical Formula 15]

[0052] Are displayed with (In Formula, R<sup>42</sup> has ether bond in carbon number 1 to 3 intramolecular or hydrocarbon group which it does not possess is shown. ) constituting unit (A) and below-mentioned General Formula (XVII) which

[0053]

[Chemical Formula 16]

[0054] Poly vinyl ether copolymer which possesses with constituting unit (B) which is displayed with the (In Formula, R<sup>43</sup> has ether bond in carbon number 3 to 20 intramolecular or hydrocarbon group which it does not possess is shown. )

B) のR<sup>42</sup>は同一ではない。] が特に好適に使用される。R<sup>42</sup>が炭素数1~3のアルキル基、R<sup>43</sup>炭素数3~20のアルキル基の場合が、より好ましく、特にR<sup>42</sup>がメチル基又はエチル基、R<sup>43</sup>が炭素数3~6のアルキル基の場合のポリビニルエーテル共重合体の場合が好適で、中でもR<sup>42</sup>がエチル基、R<sup>43</sup>がイソブチル基の場合のポリビニルエーテル共重合体が最適で、その場合構成単位(A)と構成単位(B)との割合は、モル比で95:5~50:50の範囲が好ましく、95:5~70:30の範囲がより好ましい。なお、該共重合体は、ランダム体でもブロック体でもよい。

【0055】前記のポリビニルエーテル系化合物は、前記したモノマーをラジカル重合、カチオン重合、放射線重合などによって製造することができる。例えばビニルエーテル系モノマーについては、以下に示す方法を用いて重合することにより、所望の粘度の重合物が得られる。重合の開始には、ブレンステッド酸類、ルイス酸類又は有機金属化合物類に対して、水、アルコール類、フェノール類、アセタール類又はビニルエーテル類とカルボン酸との付加物を組み合わせたものを使用することができる。ブレンステッド酸類としては、例えばフッ化水素酸、塩化水素酸、臭化水素酸、ヨウ化水素酸、硝酸、硫酸、トリクロロ酢酸、トリフルオロ酢酸などが挙げられる。ルイス酸類としては、例えば三フッ化ホウ素、三塩化アルミニウム、三臭化アルミニウム、四塩化スズ、二塩化亜鉛、塩化第二鉄などが挙げられ、これらのルイス酸類の中では、特に三フッ化ホウ素が好適である。また、有機金属化合物としては、例えばジエチル塩化アルミニウム、エチル塩化アルミニウム、ジエチル亜鉛などが挙げられる。

【0056】これらと組み合わせる水、アルコール類、フェノール類、アセタール類又はビニルエーテル類とカルボン酸との付加物は任意のものを選択することができる。ここで、アルコール類としては、例えばメタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール、sec-ブタノール、tert-ブタノール、各種ペンタノール、各種ヘキサノール、各種ヘプタノール、各種オクタノールなどの炭素数1~20の飽和脂肪族アルコール、アリールアルコールなどの炭素数3~10の不飽和脂肪族アルコールなどが挙げられる。

【0057】ビニルエーテル類とカルボン酸との付加物を使用する場合のカルボン酸としては、例えば酢酸；プロピオン酸；n-酪酸；イソ酪酸；n-吉草酸；イソ吉草酸；2-メチル酪酸；ピバル酸；n-カプロン酸；2,2-ジメチル酪酸；2-メチル吉草酸；3-メチル吉草酸；4-メチル吉草酸；エナント酸；2-メチルカプロン酸；カプリル酸；2-エチルカプロン酸；2-n-

(however, R<sup>42</sup> of constituting unit (A) or R<sup>43</sup> of (B) are not the same.) Is used for especially ideal. When R<sup>42</sup> is carbon number 1 to 3 alkyl group and R<sup>43</sup> carbon number 3 to 20 alkyl group, it is more desirable, the especially R<sup>42</sup> when it is a poly vinyl ether copolymer when methyl group or ethyl group and R<sup>43</sup> are the carbon number 3 to 6 alkyl group being ideal, R<sup>42</sup> poly vinyl ether copolymer when ethyl group and the R<sup>43</sup> are isobutyl group being optimum even among them, in that case as for ratio of constituting unit (A) and constituting unit (B), range of 95:5 to 50:50 is desirable with mole ratio, range of 95:5 to 70:30 is more desirable. Furthermore, said copolymer with random and is good with the block.

[0055] Aforementioned poly vinyl ether type compound before can produce monomer which was inscribed with radical polymerization, cationic polymerization, irradiative polymerization etc. Concerning for example vinyl ether type monomer, polymer of desired viscosity is acquired by polymerizing making use of method which is shown below. Water and alcohols, phenols, acetal or combination adduct of vinyl ethers and the carboxylic acid can be used to start of polymerization, Bronsted acid and Lewis acid or vis-a-vis organometallic compound. As Bronsted acid, you can list for example hydrofluoric acid, hydrogen chloride acid, hydrobromic acid, hydroiodic acid, nitric acid, sulfuric acid, trichloroacetic acid, trifluoroacetic acid etc. As Lewis acid, you can list for example boron trifluoride, aluminum trichloride, aluminum tribromide, tin tetrachloride, zinc dichloride, ferric chloride etc, in these Lewis acid, the especially boron trifluoride is ideal. In addition, you can list for example diethyl aluminum chloride, ethyl aluminum chloride, diethyl zinc etc as organometallic compound.

[0056] Water and alcohols, phenols, acetal or adduct of vinyl ethers and carboxylic acid can select those of option combining with these. Here, you can list for example methanol, ethanol, propanol, isopropanol, butanol, isobutanol, s-butanol, tert-butanol, various pentanol, various hexanol, various heptanol, various octanol or other carbon number 1 to 20 saturated aliphatic alcohol and allyl alcohol or other carbon number 3 to 10 unsaturated aliphatic alcohol etc as alcohols.

[0057] for example acetic acid; propanoic acid; n-butanoic acid; isobutyric acid; n-valeric acid; isovaleric acid; the 2-methyl butanoic acid; pivalic acid; n-caproic acid; 2,2-dimethyl butanoic acid; 2-methyl valeric acid; 3-methyl valeric acid; the 4-methyl valeric acid; enanthic acid; 2-methyl caproic acid; caprylic acid; 2-ethyl caproic acid; 2-n-propyl valeric acid; then-nonanoic acid; 3,5,5-trimethyl

プロピル吉草酸；*n*-ノナン酸；3, 5, 5-トリメチルカプロン酸；カプリル酸；ウンデカン酸などが挙げられる。

【0058】また、ビニルエーテル類は重合に用いるものと同一のものであってもよいし、異なるものであってもよい。このビニルエーテル類と該カルボン酸との付加物は、両者を混合して0～100℃程度の温度で反応させることにより得られ、蒸留などにより分離し、反応に用いることができるが、そのまま分離することなく反応に用いることもできる。

【0059】ポリマーの重合開始末端は、水、アルコール類、フェノール類を使用した場合は水素が結合し、アセタール類を使用した場合は水素又は使用したアセタール類から一方のアルコキシ基が脱離したものとなる。またビニルエーテル類とカルボン酸との付加物を使用した場合には、ビニルエーテル類とカルボン酸との付加物からカルボン酸部分由来のアルキルカルボニルオキシ基が脱離したものとなる。

【0060】一方、停止末端は、水、アルコール類、フェノール類、アセタール類を使用した場合には、アセタール、オレフィン又はアルデヒドとなる。またビニルエーテル類とカルボン酸との付加物の場合は、ヘミアセタールのカルボン酸エステルとなる。このようにして得られたポリマーの末端は、公知の方法により所望の基に変換することができる。この所望の基としては、例えば飽和の炭化水素、エーテル、アルコール、ケトン、ニトリル、アミドなどの残基を挙げることができるが、飽和の炭化水素、エーテル及びアルコールの残基が好ましい。

【0061】一般式(IV)で表されるビニルエーテル系モノマーの重合は、原料や開始剤の種類にもよるが、-80～150℃の間で開始することができ、通常は-80～50℃の範囲の温度で行うことができる。また、重合反応は反応開始後10秒から10時間程度で終了する。この重合反応における分子量の調節については、前記一般式(IV)で表されるビニルエーテル系モノマーに対し、水、アルコール類、フェノール類、アセタール類及びビニルエーテル類とカルボン酸との付加物の量を多くすることで平均分子量の低いポリマーが得られる。さらに上記ブレンステッド酸類やルイス酸類の量を多くすることで平均分子量の低いポリマーが得られる。

【0062】この重合反応は、通常溶媒の存在下に行われる。該溶媒については、反応原料を必要量溶解し、かつ反応に不活性なものであればよく特に制限はないが、例えばヘキサン、ベンゼン、トルエンなどの炭化水素系、及びエチルエーテル、1, 2-ジメトキシエタン、テ

caproic acid; caprylic acid; you can list undecanoic acid etc as carboxylic acid when adduct of vinyl ethers and carboxylic acid is used.

[0058] In addition, vinyl ethers may be same ones as those which are used for the polymerization and, it is possible to be something which differs. adduct of this vinyl ethers and said carboxylic acid, mixing both, can be acquired by reacting with temperature of 0 to 100 °C extent, to separate, can use for reaction with distillation etc, it is possible also to use for reaction, but without separating that way.

[0059] When water and alcohols, phenols are used, hydrogen connects polymerization initiation end of the polymer, when acetal are used, hydrogen or alkoxy group of one side becomes something which removal is done from acetal which are used. In addition when adduct of vinyl ethers and carboxylic acid is used, the alkyl carbonyl oxy group of carboxylic acid portion derivation becomes something which removal is done from adduct of vinyl ethers and carboxylic acid.

[0060] On one hand, stop end, when water and alcohols, phenols, acetal are used, becomes acetal, olefin or aldehyde. In addition in case of adduct of vinyl ethers and carboxylic acid, it becomes carboxylic acid ester of hemiacetal. It can convert end of polymer which it acquires in this way, to desired basis with known method. As this desired basis, hydrocarbon, ether, alcohol, ketone, nitrile, amide or other residue of for example saturation can be listed, but the hydrocarbon, ether of saturation and residue of alcohol are desirable.

[0061] Polymerization of vinyl ether type monomer which is displayed with General Formula (IV) depends on also types of starting material and initiator, but it is possible to start between -80 to 150 °C, usually it is possible to do with temperature of range of -80 to 50 °C. In addition, polymerization reaction from 10 second after starting the reaction ends with the 10 hours extent. polymer where average molecular weight is low by fact that quantity of the adduct of water, alcohols, phenols, acetal and vinyl ethers and carboxylic acid is made many vis-a-vis vinyl ether type monomer which is displayed with aforementioned General Formula (IV) concerning adjustment of molecular weight in this polymerization reaction, is acquired. Furthermore above-mentioned Brønsted acid and polymer where average molecular weight is low by fact that quantity of Lewis acid is made many is acquired.

[0062] This polymerization reaction is done usually under existing of solvent. Concerning said solvent, if reaction starting material necessary amount is melted and at same time they are inert ones in reaction, there is not especially restriction well. solvent of for example hexane, benzene, toluene or other

トラヒドロフランなどのエーテル系の溶媒を好適に使用することができる。なお、この重合反応はアルカリを加えることによって停止することができる。重合反応終了後、必要に応じて通常分離・精製方法を施すことにより、目的とする一般式 (II) で表される構成単位を有するポリビニルエーテル系化合物が得られる。

【0063】本発明に用いるポリビニルエーテル系化合物は、前記したように炭素／酸素モル比が4.2～7.0の範囲にあるのが好ましいが、原料モノマーの炭素／酸素モル比を調節することにより、該モル比が前記範囲にあるポリマーを製造することができる。すなわち、炭素／酸素モル比が大きいモノマーの比率が大きければ、炭素／酸素モル比の大きなポリマーが得られ、炭素／酸素モル比の小さいモノマーの比率が大きければ、炭素／酸素モル比の小さなポリマーが得られる。

【0064】また、上記ビニルエーテル系モノマーの重合方法で示したように、開始剤として使用する水、アルコール類、フェノール類、アセタール類及びビニルエーテル類とカルボン酸との付加物と、モノマー類との組合せによっても可能である。重合するモノマーより炭素／酸素モル比が大きいアルコール類、フェノール類などを開始剤として使用すれば、原料モノマーより炭素／酸素モル比の大きなポリマーが得られ、一方、メタノールやメトキシエタノールなどの炭素／酸素モル比の小さなアルコール類を用いれば、原料モノマーより炭素／酸素モル比の小さなポリマーが得られる。

【0065】さらに、ビニルエーテル系モノマーとオレフィン性二重結合を有する炭化水素モノマーとを共重合させる場合には、ビニルエーテル系モノマーの炭素／酸素モル比より炭素／酸素モル比の大きなポリマーが得られるが、その割合は、使用するオレフィン性二重結合を有する炭化水素モノマーの比率やその炭素数により調節することができる。

【0066】前記のポリオールエステルとしては、少なくとも2個の水酸基を含む多価ヒドロキシ化合物のカルボン酸エステルが挙げられ、例えば一般式 (XVIII)



(式中、 $R^{44}$ は炭化水素基、 $R^{45}$ は水素原子又は炭素数1～22の炭化水素基、 $f$ は2～6の整数を示し、複数の $-OCOR^{45}$ は同一でも異なってもよい。) で表されるものを用いることができる。

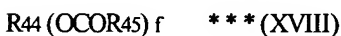
hydrocarbon, and ethyl ether, 1,2-dimethoxyethane, tetrahydrofuran or other ether can be used for ideal. Furthermore, it can stop this polymerization reaction by adding alkali. After polymerization reaction ending, polyvinylether type compound which possesses constituting unit which is displayed with General Formula (II) which is made object by administering the according to need conventional isolation and purification method, is acquired.

[0063] As for polyvinylether type compound which is used for this invention, as before inscribed, the carbon/oxygen mole ratio being a range of 4.2 to 7.0 it is desirable polymer which has the said mole ratio in aforementioned range, but by adjusting carbon/oxygen mole ratio of the starting material monomer, can be produced. If ratio of monomer where namely, carbon/oxygen mole ratio is large is large, big polymer of carbon/oxygen mole ratio is acquired, ratio of monomer where carbon/oxygen mole ratio is small is large, small polymer of carbon/oxygen mole ratio is acquired.

[0064] In addition, as shown with polymerization method of above-mentioned vinylether type monomer, it is possible as initiator with combination with adduct and the monomer type of water, alcohols, phenols, acetal and vinyl ethers and carboxylic acid which you use. If alcohols, phenols etc where carbon/oxygen mole ratio is larger than monomer which is polymerized uses, as initiator big polymer of carbon/oxygen mole ratio is acquired from starting material monomer, on one hand, small alcohols of methanol and the methoxy ethanol or other carbon/oxygen mole ratio is used, small polymer of carbon/oxygen mole ratio is acquired from the starting material monomer.

[0065] Furthermore, when with vinylether type monomer and hydrocarbon monomer which possesses the olefinic double bond it copolymerizes, big polymer of carbon/oxygen mole ratio is acquired from the carbon/oxygen mole ratio of vinylether type monomer, but you can adjust ratio, with ratio and carbon number of hydrocarbon monomer which possesses olefinic double bond which is used.

[0066] As aforementioned polyol ester, you can list carboxylic acid ester of polyvalent hydroxy compound which includes hydroxy group of at least two, for example General Formula (XVIII)



Those which are displayed with (In Formula, as for  $R^{44}$  as for hydrocarbon group and  $R^{45}$  as for the hydrogen atom or carbon number 1 to 22 hydrocarbon group and  $f$  integer of 2 to 6 is shown, the  $-OCOR^{45}$  of plural may be being same, differing.) can be used.

【0067】上記一般式 (XVIII) において、 $R^{44}$ は炭化水素基を示し、直鎖状、分岐鎖状のいずれでもよく、好ましくは炭素数2～10のアルキル基である。 $R^{45}$ は水素原子又は炭素数1～22の炭化水素基であり、好ましくは炭素数2～16のアルキル基である。上記一般式 (XVIII) で表されるポリオールエステルは、一般式 (XIX)



(式中、 $R^{44}$ 及び $f$ は前記と同じである。) で表される多価アルコールと、一般式 (XX)



(式中、 $R^{45}$ は前記と同じである。) で表されるカルボン酸又はそのエステルや酸ハライドなどの反応性誘導体とを反応させることにより得ることができる。

【0068】上記一般式 (XIX) で表される多価アルコールとしては、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ネオペンチルグリコール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、ソルビトールなどを挙げるができる。一方、(XX) で表されるカルボン酸としては、例えばプロピオン酸、酪酸、ピバリン酸、吉草酸、カプロン酸、ヘプタン酸、3-メチルヘキサン酸、2-エチルヘキサン酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、カプリン酸、ラウリル酸、ミリスチン酸、パルミチン酸などを挙げるができる。

【0069】前記のポリアルキレングリコールとしては、下記の一般式 (XXI)



(式中、 $R^{46}$ は水素原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数2～10のアシル基又は結合部2～6個を有する炭素数1～10の脂肪族炭化水素基、 $R^{47}$ は炭素数2～4のアルキレン基、 $R^{48}$ は水素原子、炭素数1～10のアルキル基又は炭素数2～10のアシル基、 $h$ は1～6の整数、 $g$ は $g \times h$ の平均値が6～80となる数を示す。) で表される化合物を挙げるができる。

【0070】上記一般式 (XXI) において、 $R^{46}$ 、 $R^{47}$ におけるアルキル基は直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれであってもよい。該アルキル基の具体例としては、メチル

[0067] In above-mentioned General Formula (XVIII),  $R^{44}$  shows hydrocarbon group, is good with whichever of straight chain, branched chain, it is a preferably carbon number 2 to 10 alkyl group.  $R^{45}$  is hydrogen atom or carbon number 1 to 22 hydrocarbon group, is alkyl group of preferably carbon number 2 to 16. As for polyol ester which is displayed with above-mentioned General Formula (XVIII), the General Formula (XIX)



Are displayed with (In Formula,  $R^{44}$  and  $f$  are same as description above. ) polyhydric alcohol and General Formula (XX) which



Carboxylic acid which is displayed with (In Formula,  $R^{45}$  is same as description above. ) or it can acquire with the ester and acid halide or other reactive derivative by reacting.

[0068] for example ethyleneglycol, propylene glycol, butylene glycol, neopentyl glycol, trimethylol ethane, trimethylolpropane, glycerin, pentaerythritol, dipentaerythritol, sorbitol etc can be listed as polyhydric alcohol which is displayed with the above-mentioned General Formula (XIX). On one hand, for example propanoic acid, butanoic acid, pivalic acid, valeric acid, caproic acid, heptanoic acid, 3-methyl hexanoic acid, 2-ethyl hexanoic acid, caprylic acid, pelargonic acid, capric acid, lauric acid, myristic acid, palmitic acid etc can be listed as carboxylic acid which is displayed with (XX).

[0069] As aforementioned polyalkylene glycol, below-mentioned General Formula (XXI)



Compound which is displayed with (In Formula, as for  $R^{46}$  as  $f$  or carbon number 1 to 10 aliphatic hydrocarbon group and  $R^{47}$  which possess hydrogen atom, carbon number 1 to 10 alkyl group, carbon number 2 to 10 acyl group or bond 2 to 6 as for carbon number 2 to 4 alkylene group and  $R^{48}$  as for the hydrogen atom, carbon number 1 to 10 alkyl group or carbon number 2 to 10 acyl group and  $h$  integer of 1 to 6, as for the  $g$  a quantity where mean value of  $g \times h$  becomes 6 to 80 is shown. ) can be listed.

[0070] In above-mentioned General Formula (XXI), alkyl group in  $R^{46}$ ,  $R^{47}$  may be whichever of straight chain, branched chain, cyclic. As embodiment of said alkyl group, methyl group,

基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、各種ブチル基、各種ペンチル基、各種ヘキシル基、各種ヘプチル基、各種オクチル基、各種ノニル基、各種デシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などを挙げることができる。このアルキル基の炭素数が10を超えると冷媒との相溶性が低下し、相分離を生じる場合がある。好ましいアルキル基の炭素数は1～6である。

【0071】また、 $R^{46}$ 、 $R^{48}$ における該アシル基のアルキル基部分は直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれであってもよい。該アシル基のアルキル基部分の具体例としては、上記アルキル基の具体例として挙げた炭素数1～9の種々の基を同様に挙げることができる。該アシル基の炭素数が10を超えると冷媒との相溶性が低下し、相分離を生じる場合がある。好ましいアシル基の炭素数は2～6である。

【0072】 $R^{46}$ 及び $R^{48}$ が、いずれもアルキル基又はアシル基である場合には、 $R^{46}$ と $R^{48}$ はたがいに同一でも異なってもよい。さらに $h$ が2以上の場合には、1分子中の複数の $R^{48}$ は同一でも異なってもよい。 $R^{46}$ が結合部位2～6個を有する炭素数1～10の脂肪族炭化水素基である場合、この脂肪族炭化水素基は鎖状のものでも環状のものであってもよい。結合部位2個を有する脂肪族炭化水素基としては、例えばエチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、ヘプチレン基、オクチレン基、ノニレン基、デシレン基、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基などを挙げることができる。また、結合部位3～6個を有する脂肪族炭化水素基としては、例えばトリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトール、ソルビトール；1,2,3-トリヒドロキシシクロヘキサン；1,3,5-トリヒドロキシシクロヘキサンなどの多価アルコールから水酸基を除いた残基を挙げることができる。

【0073】この脂肪族炭化水素基の炭素数が10を超えると冷媒との相溶性が低下し、相分離が生じる場合がある。好ましい炭素数は2～6である。前記一般式(XXI)中の $R^{47}$ は炭素数2～4のアルキレン基であり、繰返し単位のオキシアルキレン基としては、オキシエチレン基、オキシプロピレン基、オキシブチレン基を挙げることができる。1分子中のオキシアルキレン基は同一であってもよいし、2個以上のオキシアルキレン基が含まれていてもよいが、1分子中に少なくともオキシプロピレン単位を含むものが好ましく、特にオキシアルキレン単位中に50モル%以上のオキシプロピレン単位を含むものが好適である。なお、2個以上のオキシアルキレン基が含まれる場合はランダム共重合体でもブロック共重合体でもよい。

ethyl group, *n*-propyl group, isopropyl group, various butyl group, various pentyl group, various hexyl group, various heptyl group, various octyl group, various nonyl group, various decyl group, cyclopentyl group, cyclohexyl group etc can be listed. When carbon number of this alkyl group exceeds 10, there are times when the compatibility of refrigerant decreases, causes phase separation. carbon number of desirable alkyl group is 1 to 6.

[0071] In addition, alkyl group portion of said acyl group in  $R_4$ ,  $R_8$  may be whichever of the straight chain, branched chain, cyclic. As embodiment of alkyl group portion of said acyl group, carbon number 1 to 9 various basis which you list as embodiment of above-mentioned alkyl group can be listed in sameway. When carbon number of said acyl group exceeds 10, there are times when the compatibility of refrigerant decreases, causes phase separation. carbon number of desirable acyl group is 2 to 6.

[0072]  $R_{46}$  and  $R_{48}$  may be, in each case when it is a alkyl group or acyl group, as for  $R_{46}$  and  $R_{48}$  being mutually same, differing. Furthermore when  $h$  is 2 or more,  $R_{48}$  of plural in the 1 molecule may be being same, differing. When it is a carbon number 1 to 10 aliphatic hydrocarbon group where  $R_{46}$  has binding site 2 to 6, this aliphatic hydrocarbon group may be something of cyclic even with those of chain. for example ethylene group, propylene group, butylene group, pentylene group, hexylene group, heptylene group, octylene group, nonylene group, decylene group, cyclopentylene group, cyclohexylene group etc can be listed as aliphatic hydrocarbon group which possesses binding site 2. In addition, for example trimethylolpropane, glycerin, pentaerythritol, sorbitol; 1,2,3-trihydroxy cyclohexane; residue which excludes hydroxy group from 1,3,5-trihydroxy cyclohexane or other polyhydric alcohol can be listed as aliphatic hydrocarbon group which possesses binding site 3 to 6.

[0073] When carbon number of this aliphatic hydrocarbon group exceeds 10, compatibility of refrigerant decreases, there are times when phase separation occurs. Desirable carbon number is 2 to 6.  $R_{47}$  in aforementioned General Formula (XXI) is carbon number 2 to 4 alkylene group, oxyethylene group, oxypropylene group, oxybutylene group can be listed as oxyalkylene group of repeat unit. oxyalkylene group in 1 molecule may be same and, oxyalkylene group of 2 or more may be included, but those where those which at least include oxypropylene unit in the 1 molecule are desirable, include oxypropylene unit of 50 mole% or greater in the especially oxyalkylene unit are ideal. Furthermore, when oxyalkylene group of 2 or more is included, with the random copolymer and it is good with block copolymer.

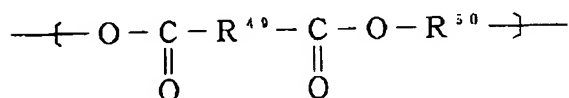
【0074】前記一般式 (XXI) 中の  $h$  は 1 ~ 6 の整数であり、 $R^{46}$  の結合部位の数に応じて定められる。例えば  $R^{46}$  がアルキル基やアシル基の場合、 $h$  は 1 であり、 $R^{46}$  が結合部位 2, 3, 4, 5 及び 6 個を有する脂肪族炭化水素基である場合、 $h$  はそれぞれ 2, 3, 4, 5 及び 6 となる。また、 $g$  は  $g \times h$  の平均値が 6 ~ 80 となる数であり、 $g \times h$  の平均値が前記範囲を逸脱すると本発明の目的は十分に達せられない場合がある。

【0075】前記一般式 (XXI) で表されるポリアルキレングリコールは、末端に水酸基を有するポリアルキレングリコールを包含するものであり、該水酸基の含有量が全末端基に対して、50 モル%以下になるような割合であれば、含有していても好適に使用することができる。この水酸基の含有量が 50 モル%を超えると吸湿性が増大し、粘度指数が低下する場合がある。

【0076】一般式 (XXI) で表されるポリアルキレングリコールとしては、ポリオキシプロピレングリコールジメチルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコールモノメチルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコールジメチルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコールモノブチルエーテル、及びポリオキシプロピレングリコールモノブチルエーテル、さらにはポリオキシプロピレングリコールジアセテートなどが、経済性及び効果の点で好適である。前記のポリエステルとしては、例えば一般式 (XXII)

【0077】

【化 17】



【0078】(式中、 $R^{49}$  は炭素数 1 ~ 10 のアルキレン基、 $R^{50}$  は炭素数 2 ~ 10 のアルキレン基又は炭素数 4 ~ 20 のオキサアルキレン基を示す。) で表される構成単位を有し、かつ分子量が 300 ~ 2,000 である脂肪族ポリエステル誘導体を挙げることができる。

【0079】この一般式 (XXII) 中の  $R^{49}$  は炭素数 1 ~ 10 のアルキレン基を示すが、具体的にはメチレン基、エチレン基、プロピレン基、エチルメチレン基、1, 1-ジメチルエチレン基、1, 2-ジメチルエチレン基、 $n$ -ブチルエチレン基、イソブチルエチレン基、1-エチル-2-メチルエチレン基、1-エチル-1-メチル

[0074]  $H$  in aforementioned General Formula (XXI) with integer of 1 to 6, is decided according to quantity of binding site of  $R^{46}$ . When for example  $R^{46}$  is alkyl group and acyl group, when  $h$  is the 1,  $R^{46}$  it possesses binding site 2,3,4, 5 and 6 is aliphatic hydrocarbon group which, respectively becomes 2,3, 4, 5 and 6. In addition, when  $g$  is a quantity where mean value of  $g \times h$  becomes 6 to 80, mean value of  $g \times h$  deviates aforementioned range, as for objective of this invention there are times when it cannot reach to fully.

[0075] If polyalkylene glycol which is displayed with aforementioned General Formula (XXI) is something which includes polyalkylene glycol which possesses hydroxy group in the end and content of said hydroxy group, is kind of ratio which becomes the 50 mole % or less vis-a-vis total end groups, containing, you can use for ideal. When content of this hydroxy group exceeds 50 mole%, moisture absorption increases, there are times when viscosity index decreases.

[0076] polyoxypropylene glycol dimethyl ether, polyoxyethylene polyoxypropylene glycol monomethyl ether, polyoxyethylene polyoxypropylene glycol dimethyl ether, polyoxyethylene polyoxypropylene glycol mono butyl ether, and polyoxypropylene glycol mono butyl ether and furthermore polyoxypropylene glycol diacetate etc, are ideal in the point of economy and effect as polyalkylene glycol which is displayed with the General Formula (XXI). As aforementioned polyester, for example General Formula (XXII)

[0077]

[Chemical Formula 17]

... (XXII)

[0078] It possesses constituting unit which is displayed with (In Formula, as for  $R^{49}$  as for carbon number 1 to 10 alkylene group,  $R^{50}$  carbon number 2 to 10 alkylene group or carbon number 4 to 20 oxa alkylene group is shown.), it can list the aliphatic polyester derivative where at same time molecular weight is 300 to 2,000.

[0079]  $R^{49}$  in this General Formula (XXII) shows carbon number 1 to 10 alkylene group, but methylene group, ethylene group, propylene group, ethyl methylene group, 1,1-di methyl ethylene group, 1,2-di methyl ethylene group,  $n$ -butyl ethylene group, isobutyl ethylene group, 1-ethyl-2-methyl ethylene group, 1-ethyl-1-methyl ethylene group,



エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基などを挙げることができるが、好ましくは炭素数6以下のアルキレン基である。また、R<sup>50</sup>は炭素数2～10のアルキレン基又は炭素数4～20のオキサアルキレン基を示す。アルキレン基は、具体的にはR<sup>49</sup>の具体例（但し、メチレン基を除く）と同様であり、好ましくは炭素数2～6のアルキレン基であり、オキサアルキレン基は具体的には、3-オキサー-1, 5-ペンチレン基；3, 6-ジオキサー-1, 8-オクチレン基；3, 6, 9-トリオキサー-1, 11-ウンデシレン基；3-オキサー-1, 4-ジメチル-1, 5-ペンチレン基；3, 6-ジオキサー-1, 4, 7-トリメチル-1, 8-オクチレン基；3, 6, 9-トリオキサー-1, 4, 7, 10-テトラメチル-1, 11-ウンデシレン基；3-オキサー-1, 4-ジエチル-1, 5-ペンチレン基；3, 6-ジオキサー-1, 4, 7-トリエチル-1, 8-オクチレン基；3, 6, 9-トリオキサー-1, 4, 7, 10-テトラエチル-1, 11-ウンデシレン基；3-オキサー-1, 1, 4, 4-テトラメチル-1, 5-ペンチレン基；3, 6-ジオキサー-1, 1, 4, 4, 7, 7-ヘキサメチル-1, 8-オクチレン基；3, 6, 9-トリオキサー-1, 1, 4, 4, 7, 7, 10, 10-オクタメチル-1, 11-ウンデシレン基；3-オキサー-1, 2, 4, 5-テトラメチル-1, 5-ペンチレン基；3, 6-ジオキサー-1, 2, 4, 5, 7, 8-ヘキサメチル-1, 8-オクチレン基；3, 6, 9-トリオキサー-1, 2, 4, 5, 7, 8, 10, 11-オクタメチル-1, 11-ウンデシレン基；3-オキサー-1-メチル-1, 5-ペンチレン基；3-オキサー-1-エチル-1, 5-ペンチレン基；3-オキサー-1-メチル-4-エチル-1, 5-ペンチレン基；4-オキサー-2, 2, 6, 6-テトラメチル-1, 7-ヘプチレン基；4, 8-ジオキサー-2, 2, 6, 6, 10, 10-ヘキサメチル-1, 11-ウンデシレン基などを挙げることができる。なお、R<sup>49</sup>, R<sup>50</sup>は構成単位毎に同じでも異なってもよい。

【0080】さらに、上記一般式 (XXII) で表される脂肪族ポリエステル誘導体は、分子量 (GPCによる測定値) が300～2,000であることが望ましい。ここで分子量が300未満のものでは、動粘度が小さすぎ、また2,000を超えるものではワックス状となり、いずれも冷凍機油として好ましくない。このようなポリエステルについては、国際公開公報WO 91/07479号公報に詳細に記載されたものをいずれも使用することができる。前記のカーボネート誘導体としては、例えば一般式 (XXIII)

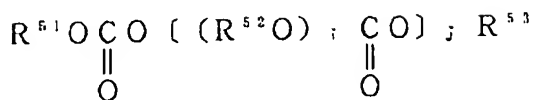
【0081】

trimethylene group, tetramethylene group, heptamethylene group etc can be listed concretely, but, it is a alkylene group of preferably carbon number 6 or fewer. In addition, R<sup>50</sup> shows carbon number 2 to 10 alkylene group or carbon number 4 to 20 oxa alkylene group. alkylene group embodiment of R<sup>49</sup> (However, methylene group you exclude) with to be similar concretely, bethe preferably carbon number 2 to 6 alkylene group, oxa alkylene group concrete, 3-oxa-1,5-pentylene group; 3,6-di oxa-1,8-octylene group; 3,6,9-tri oxa-1,11-undecylene basis; 3-oxa-1,4-di methyl-1,5-pentylene group; 3,6-di oxa-1,4,7-trimethyl-1,8-octylene group; 3,6,9-tri oxa-1,4,7,10-tetramethyl-1,11-undecylene basis; 3-oxa-1,4-di ethyl-1,5-pentylene group; 3,6-di oxa-1,4,7-triethyl-1,8-octylene group; 3,6,9-tri oxa-1,4,7,10-tetraethyl-1,11-undecylene basis; 3-oxa-1,1,4,4-tetramethyl-1,5-pentylene group; 3,6-di oxa-1,1,4,4,7,7-hexamethyl-1,8-octylene group; 3,6,9-tri oxa-1,1,4,4,7,7,10,10-octamethyl-1,11-undecylene basis; 3-oxa-1,2,4,5-tetramethyl-1,5-pentylene group; 3,6-di oxa-1,2,4,5,7,8-hexamethyl-1,8-octylene group; 3,6,9-tri oxa-1,2,4,5,7,8,10,11-octamethyl-1,11-undecylene basis; 3-oxa-1-methyl-1,5-pentylene group; 3-oxa-1-ethyl-1,5-pentylene group; 3-oxa-1,2-di methyl-1,5-pentylene group; the 3-oxa-1-methyl-4-ethyl-1,5-pentylene group; 4-oxa-2,2,6,6-tetramethyl-1,7-heptylene group; 4,8-di oxa-2,2,6,6,10,10-hexamethyl-1,11-undecylene basis etc can be listed. Furthermore, R<sup>49</sup>, R<sup>50</sup> may be being same every constituting unit, differing.

【0080】 Furthermore, as for aliphatic polyester derivative which is displayed with the above-mentioned General Formula (XXII), it is desirable for molecular weight (It depends on GPC measured value) to be the 300 to 2,000. Here molecular weight with those under 300, kinematic viscosity be too small, with those where in addition exceeds 2,000 it becomes wax, none it is desirable as refrigeration oil. Concerning this kind of polyester, those which are stated in detail in the International Patent Publication disclosure WO 91/07479 disclosure can be used in each case. As aforementioned carbonate derivative, for example General Formula (XXIII)

【0081】

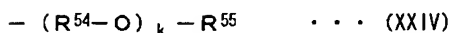
## 【化 18】



【0082】（式中、 $R^{51}$ 及び $R^{53}$ は、それぞれ炭素数30以下の炭化水素基又は炭素数2～30のエーテル結合を有する炭化水素基を示し、それらはたがいにも異なってもよく、 $R^{52}$ は炭素数2～24のアルキレン基、 $i$ は1～100の整数、 $j$ は1～10の整数を示す。）で表されるポリカーボネートを挙げるができる。

【0083】上記一般式 (XXIII) において、 $R^{51}$ 及び $R^{53}$ は、それぞれ炭素数30以下の炭化水素基又は炭素数2～30のエーテル結合を有する炭化水素基であって、炭素数30以下の炭化水素基の具体例としては、メチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、イソプロピル基、各種ブチル基、各種ペンチル基、各種ヘキシル基、各種ヘプチル基、各種オクチル基；各種ノニル基；各種デシル基；各種ウンデシル基；各種ドデシル基、各種トリデシル基、各種テトラデシル基、各種ペンタデシル基、各種ヘキサデシル基、各種ヘプタデシル基、各種オクタデシル基、各種ノナデシル基、各種エイコシル基などの脂肪族炭化水素基、シクロヘキシル基、1-シクロヘキセニル基、メチルシクロヘキシル基、ジメチルシクロヘキシル基、デカヒドロナフチル基、トリシクロデカニル基などの脂環式炭化水素基、フェニル基、各種トリル基、各種キシリル基、メシチル基、各種ナフチル基などの芳香族炭化水素基、ベンジル基、メチルベンジル基、フェニルエチル基、1-メチル-1-フェニルエチル基、ステリル基、シンナミル基などの芳香脂肪族炭化水素基などを挙げるができる。

【0084】また、炭素数2～30のエーテル結合を有する炭化水素基としては、例えば一般式 (XXIV)



〔式中、 $R^{54}$ は炭素数2又は3のアルキレン基（エチレン基、プロピレン基、トリメチレン基）、 $R^{55}$ は炭素数2～8以下の脂肪族、脂環式又は芳香族炭化水素基（ $R^{51}$ 及び $R^{53}$ の具体例で挙げた基と同様のもの）、 $k$ は1～20の整数を示す。〕で表されるグリコールエーテル基、具体的にはエチレングリコールモノメチルエーテル基、エチレングリコールモノブチルエーテル基、ジエチレングリコールモノ $n$ -ブチルエーテル基、トリエチレングリコールモノエチルエーテル基、プロピレングリコ

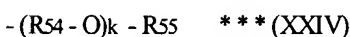
## [Chemical Formula 18]

• • • (XXIII)

[0082] Polycarbonate which is displayed with (In Formula,  $R^{51}$  and  $R^{53}$  show hydrocarbon group which possesses the hydrocarbon group or carbon number 2 to 30 ether bond of respective carbon number 30 or below, as for those as for the identical or different and  $R^{52}$  as for carbon number 2 to 24 alkylene group and  $i$  integer of the 1 to 100, as for  $j$  show integer of 1 to 10 mutually. ) can be listed.

[0083] In above-mentioned General Formula (XXIII), as for  $R^{51}$  and  $R^{53}$ , being a hydrocarbon group which possesses hydrocarbon group or carbon number 2 to 30 ether bond of respective carbon number 30 or below, as an embodiment of hydrocarbon group of carbon number 30 or below, methyl group, ethyl group,  $n$ -propyl group, isopropyl group, various butyl group, various pentyl group, various hexyl group, various heptyl group, various octyl group; various nonyl group; various decyl group; various undecyl group; various dodecyl group, various tridecyl group, various tetradecyl group, various pentadecyl group, various hexadecyl group, various heptadecyl group, various octadecyl group, various nonadecyl group, various eicosyl group or other aliphatic hydrocarbon group, cyclohexyl group, 1-cyclohexenyl group, methyl cyclohexyl group, dimethyl cyclohexyl group, decahydronaphthyl group, tricyclodecanyl group or other alicyclic hydrocarbon group, phenyl group, various tolyl group, various xyl group, mesityl group, various naphthyl group or other aromatic hydrocarbon group and benzyl group, methylbenzyl group, phenylethyl group, 1-methyl-1-phenylethyl group, styryl group, cinnamyl group or other araliphatic hydrocarbon group etc can be listed.

[0084] In addition, as hydrocarbon group which possesses carbon number 2 to 30 ether bond, for example General Formula (XXIV)



(In Formula, as for  $R^{54}$  alkylene group (ethylene group, propylene group, trimethylene group) of carbon number 2 or 3, as for the  $R^{55}$  aliphatic of carbon number 2 or fewer, alicyclic or aromatic hydrocarbon group (Those which are similar to basis which is listed with embodiment of the  $R^{51}$  and  $R^{53}$ . ), as for the  $k$  integer of 1 to 20 is shown. ) With glycol ether basis which is displayed, ethylene glycol monomethyl ether basis, ethyleneglycol monobutyl ether group, diethylene glycol monobutyl ether group, triethylene glycol monoethyl ether

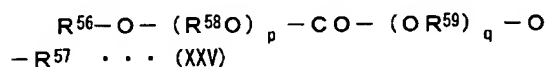
ルモノメチルエーテル基、プロピレングリコールモノブチルエーテル基、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル基、トリプロピレングリコールモノn-ブチルエーテル基などを挙げることができる。R<sup>51</sup>及びR<sup>53</sup>については、これらの中では、n-ブチル基；イソブチル基；イソアミル基；シクロヘキシル基；イソヘプチル基；3-メチルヘキシル基；1, 3-ジメチルブチル基；ヘキシル基；オクチル基；2-エチルヘキシル基などのアルキル基、エチレングリコールモノメチルエーテル基、エチレングリコールモノブチルエーテル基、ジエチレングリコールモノメチルエーテル基、トリエチレングリコールモノメチルエーテル基、プロピレングリコールモノメチルエーテル基、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル基、トリプロピレングリコールモノn-ブチルエーテル基などのアルキレングリコールモノアルキルエーテル基などが好ましい。

【0085】また、上記一般式 (XXIII) において、R<sup>52</sup>は炭素数2～24のアルキレン基であり、具体例としてはエチレン基、プロピレン基、ブチレン基、アミレン基、メチルアミレン基、エチルアミレン基、ヘキシレン基、メチルヘキシレン基、エチルヘキシレン基、オクタメチレン基、ノナメチレン基、デカメチレン基、ドデカメチレン基、テトラデカメチレン基などを挙げることができる。R<sup>52</sup>Oが複数ある場合は、複数のR<sup>52</sup>は同一でも異なってもよい。

【0086】この一般式 (XXIII) で表されるポリカーボネートは、分子量（重量平均分子量）が300～3,000、好ましくは400～1,500のものが好適である。分子量が300未満のものでは、動粘度が小さすぎて潤滑油として不適当であり、逆に3,000を超えるものでは、ワックス状となり潤滑油としての使用が困難となり好ましくない。

【0087】このポリカーボネートは、各種の方法により製造することができるが、通常は炭酸ジエステルあるいはホスゲンなどの炭酸エステル形成性誘導体と脂肪族二価アルコールを原料として製造される。これらを用いてポリカーボネートを製造するには、通常のポリカーボネートの製造法に従えばよく、一般にはエステル交換法やホスゲン法によればよい。

【0088】上記ポリカーボネートは特開平3-217495号公報に詳細に記載されるものをいずれも使用することができる。さらに、カーボネート誘導体として、一般式 (XXV)



(式中、R<sup>56</sup>及びR<sup>57</sup>は、それぞれ炭素数1～20の脂

basis, propylene glycol monomethyl ether basis, propylene glycol mono butyl ether group, dipropylene glycol monoethyl ether basis and tripropylene glycol mono n-butyl ether group etc can be listed concretely. Concerning R<sup>51</sup> and R<sup>53</sup>, among these, n-butyl group; isobutyl group; the isoamyl group; cyclohexyl group; iso heptyl group; 3-methyl hexyl group; 1,3-di methyl butyl group; hexyl group; the octyl group; 2-ethylhexyl group or other alkyl group, ethylene glycol monomethyl ether basis, ethyleneglycol mono butyl ether group, diethylene glycol monomethyl ether basis, triethylene glycol monomethyl ether basis, propylene glycol monomethyl ether basis, propylene glycol mono butyl ether group, dipropylene glycol monoethyl ether basis and tripropylene glycol mono n-butyl ether group or other alkylene glycol monoalkyl ether group etc are desirable.

[0085] In addition, R<sup>52</sup> is carbon number 2 to 24 alkylene group in above-mentioned General Formula (XXIII), the ethylene group, propylene group, butylene group, anylene group, methyl anylene group, ethyl anylene group, hexylene group, methyl hexylene group, ethyl hexylene group, octamethylene group, nonamethylene group, decamethylene group, dodecamethylene group, tetradecamethylene group etc can be listed as embodiment. When R<sup>52</sup>O is a plural, R<sup>52</sup> of plural may be being the same, differing.

[0086] As for polycarbonate which is displayed with this General Formula (XXIII), molecular weight (weight average molecular weight) things such as 300 to 3,000 and preferably 400 to 1,500 is ideal. molecular weight with those under 300, kinematic viscosity being too small, is inadequate as lubricating oil, with those which exceed 3,000 conversely, it becomes wax and use as lubricating oil becomes difficult and is not desirable.

[0087] It can produce this polycarbonate, with various method, but usually it is produced carbonate diester or phosgene or other carbonate ester formability derivative and aliphatic dihydric alcohol as the starting material. polycarbonate is produced making use of these, if you should have followed the production method of conventional polycarbonate, generally according to transesterification method and the phosgene method.

[0088] Above-mentioned polycarbonate in each case can use those which are stated in detail in Japan Unexamined Patent Publication Hei 3-217495 disclosure. Furthermore, as carbonate derivative, General Formula (XXV)



Glycol ether carbonate which is displayed with (In Formula, R<sup>5</sup>

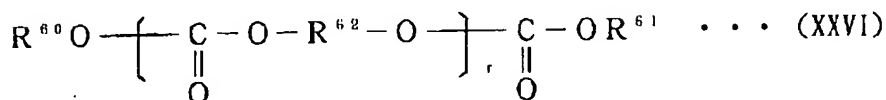
肪族、脂環式、芳香族又は芳香脂肪族炭化水素基を示し、それらはたがいによりても異なっておりてもよく、 $R^{58}$ 及び $R^{59}$ は、それぞれエチレン基又はイソプロピレン基を示し、それらはたがいによりても異なっておりてもよく、 $p$ 及び $q$ は、それぞれ1～100の数を示す。)で表されるグリコールエーテルカーボネートを使用することができる。

【0089】上記一般式 (XXV)において、 $R^{56}$ 及び $R^{57}$ における脂肪族炭化水素基の具体例としては、メチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、イソプロピル基、各種ブチル基、各種ペンチル基、各種ヘキシル基、各種ヘプチル基、各種オクチル基、各種ノニル基、各種デシル基、各種ウンデシル基、各種ドデシル基、各種トリデシル基、各種テトラデシル基、各種ペンタデシル基、各種ヘキサデシル基、各種ヘプタデシル基、各種オクタデシル基、各種ノナデシル基、各種エイコシル基などを挙げることができる。脂環式炭化水素基の具体例としては、シクロヘキシル基、1-シクロヘキセニル基、メチルシクロヘキシル基、ジメチルシクロヘキシル基、デカヒドロナフチル基、トリシクロデカニル基などを挙げることができる。芳香族炭化水素の具体例としては、フェニル基、各種トリル基、各種キシリル基、メシチル基、各種ナフチル基などを挙げることができる。芳香脂肪族炭化水素基の具体例としては、ベンジル基、メチルベンジル基、フェニルエチル基、ステリル基、シンナミル基などを挙げることができる。

【0090】上記一般式 (XXV)で表されるグリコールエーテルカーボネートは、例えばポリアルキレングリコールモノアルキルエーテルを、比較的低温のアルコールの炭酸エステルの過剰存在下でエステル交換させることによって製造することができる。上記のグリコールエーテルカーボネートについては、特開平3-149295号公報に詳細に記載されているものをいずれも使用することができる。さらに、カーボネート誘導体として、一般式 (XXVI)

【0091】

【化19】



【0092】(式中、 $R^{60}$ 及び $R^{61}$ は、それぞれ炭素数1～15のアルキル基又は炭素数2～12の1価のアルコール残基を示し、それらはたがいによりても異なっておりてもよく、 $R^{62}$ は炭素数2～12のアルキレン基を示し、 $r$ は0～30の整数を示す。)で表される炭酸エステルを使用することもできる。

6 and R57 show respective carbon number 1 to 20 aliphatic, alicyclic, aromatic or thearaliphatic hydrocarbon group, as for those as for identical or different, R58 and R59, show the respective ethylene group or isopropylene group mutually, as for those as for the identical or different and  $p$  and  $q$ , show quantity of respective 1 to 100 mutually. ) can be used.

[0089] In above-mentioned General Formula (XXV), as embodiment of aliphatic hydrocarbon group in R56 and R57, methyl group, ethyl group,  $n$ -propyl group, isopropyl group, various butyl group, various pentyl group, various hexyl group, various heptyl group, various octyl group; various nonyl group; various decyl group; various undecyl group; various dodecyl group, various tridecyl group, various tetradecyl group, various pentadecyl group, various hexadecyl group, various heptadecyl group, various octadecyl group, various nonadecyl group, various eicosyl group etc can be listed. As embodiment of alicyclic hydrocarbon group, cyclohexyl group, 1-cyclohexenyl group, methyl cyclohexyl group, dimethyl cyclohexyl group, decahydro naphthyl group, tricyclodecanyl group etc can be listed. As embodiment of aromatic hydrocarbon, phenyl group, various tolyl group, various xylyl group, mesityl group, various naphthyl group etc can be listed. As embodiment of araliphatic hydrocarbon group, benzyl group, methylbenzyl group, phenylethyl group, styryl group, cinnamyl group etc can be listed.

[0090] It can produce glycol ether carbonate which is displayed with above-mentioned General Formula (XXV), by ester exchange doing for example polyalkylene glycol monoalkyl ether, relatively under excess existing of carbonate ester of alcohol of low boiling point. Concerning above-mentioned glycol ether carbonate, those which are stated in detail in Japan Unexamined Patent Publication Hei 3-149295 disclosure can be used in each case. Furthermore, as carbonate derivative, General Formula (XXVI)

[0091]

[Chemical Formula 19]

[0092] It can also use carbonate ester which is displayed with (I n Formula, R60 and R61 show respective carbon number 1 to 15 alkyl group or the alcohol residue of carbon number 2 to 12 monovalent, as for those as for identical or different and R62 show the carbon number 2 to 12 alkylene group mutually,  $r$  shows integer of 0 to 30. ).

【0093】上記一般式 (XXVI) において、 $R^{60}$ 及び $R^{61}$ は、それぞれ炭素数1～15、好ましくは炭素数2～9のアルキル基又は炭素数2～12、好ましくは2～9の1価アルコール残基を示し、 $R^{62}$ は炭素数2～12、好ましくは2～9のアルキレン基を示し、 $r$ は0～30、好ましくは1～30の整数を示す。上記条件を満たさない炭酸エステルを使用すると、冷媒との相溶性などの各種性能が劣るため好ましくない。 $R^{60}$ 及び $R^{61}$ における炭素数1～15のアルキル基としては、具体的には、メチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、 $n$ -ブチル基、 $n$ -ペンチル基、 $n$ -ヘキシル基、 $n$ -ヘプチル基、 $n$ -オクチル基、 $n$ -ノニル基、 $n$ -デシル基、 $n$ -ウンデシル基、 $n$ -ドデシル基、 $n$ -トリデシル基、 $n$ -テトラデシル基、 $n$ -ペンタデシル基、イソプロピル基、イソブチル基、 $tert$ -ブチル基、イソペンチル基、イソヘキシル基、イソヘプチル基、イソオクチル基、イソノニル基、イソデシル基、イソウンデシル基、イソドデシル基、イソトリデシル基、イソテトラドシル基、イソペンタデシル基などを挙げるができる。

【0094】また、炭素数2～12の2価のアルコール残基としては、具体的には、エチレングリコール；1,3-プロパンジオール；プロピレングリコール；1,4-ブタンジオール；1,2-ブタンジオール；8-メチル-1,3-プロパンジオール；1,5-ペンタンジオール；ネオペンチレングリコール；1,6-ヘキサジオール；2-エチル-2-メチル-1,3-プロパンジオール；1,7-ヘプタンジオール；2-メチル-2-プロピル-1,3-プロパンジオール；2,2-ジエチル-1,3-プロパンジオール；1,8-オクタンジオール；1,9-ノナンジオール；1,10-デカンジオール；1,11-ウンデカンジオール；1,12-ドデカンジオールなどの残基を挙げるができる。

【0095】さらに、 $R^{62}$ で表される炭素数2～12のアルキレン基としては、具体的には、エチレン基；トリメチレン基；プロピレン基；テトラメチレン基；ブチレン基；2-メチルトリメチレン基；ペンタメチレン基；2,2-ジメチルトリメチレン基；ヘキサメチレン基；2-エチル-2-メチルトリメチレン基；ヘプタメチレン基；2-メチル-2-プロピルトリメチレン基；2,2-ジエチルトリメチレン基；オクタメチレン基；ノナメチレン基；デカメチレン基；ウンデカメチレン基；ドデカメチレン基などの直鎖構造や分岐構造を有するものを挙げるができる。

【0096】上記炭酸エステルの分子量は特に限定されるものでないが、圧縮機の密封性をより向上させるなどの点から、数平均分子量が200～3,000のものが好適に使用され、数平均分子量が300～2,000のものがより好適に使用される。上記炭酸エステルについ

[0093] In above-mentioned General Formula (XXVI),  $R^{60}$  and  $R^{61}$ , respective carbon number 1 to 15, show monohydric alcohol residue of alkyl group or carbon number 2 to 12 and preferably 2 to 9 of the preferably carbon number 2 to 9,  $R^{62}$  shows alkylene group of carbon number 2 to 12 and preferably 2 to 9,  $r$  shows integer of 0 to 30 and preferably 1 to 30. When carbonate ester which does not fill up above-mentioned condition is used, because compatibility or other various performance of refrigerant are inferior, it is not desirable. Concretely, methyl group, ethyl group,  $n$ -propyl group,  $n$ -butyl group,  $n$ -pentyl group,  $n$ -hexyl group,  $n$ -heptyl group,  $n$ -octyl group,  $n$ -nonyl group,  $n$ -decyl group,  $n$ -undecyl group,  $n$ -dodecyl group,  $n$ -tridecyl group,  $n$ -tetradecyl group,  $n$ -pentadecyl group, isopropyl group, isobutyl group,  $t$ -butyl group, isopentyl group, isohexyl group, isoheptyl group, isooctyl group, isononyl group, isodecyl group, iso undecyl group, isododecyl group, isotridecyl group, iso tetradecyl group and iso pentadecyl group etc can be listed as the carbon number 1 to 15 alkyl group in  $R^{60}$  and  $R^{61}$ .

[0094] In addition, concretely, ethyleneglycol; 1,3-propanediol; propylene glycol; 1,4-butanediol; the 1,2-butanediol; 8-methyl-1,3-propanediol; 1,5-pentanediol; neopentylene glycol; 1,6-hexanediol; the 2-ethyl-2-methyl-1,3-propanediol; 1,7-heptanediol; 2-methyl-2-propyl-1,3-propanediol; the 2,2-diethyl-1,3-propanediol; 1,8-octanediol; 1,9-nonanediol; 1,10-decanediol; 1,11-undecanediol; 1,12-dodecanediol or other residue can be listed as carbon number 2 to 12 bivalent alcohol residue.

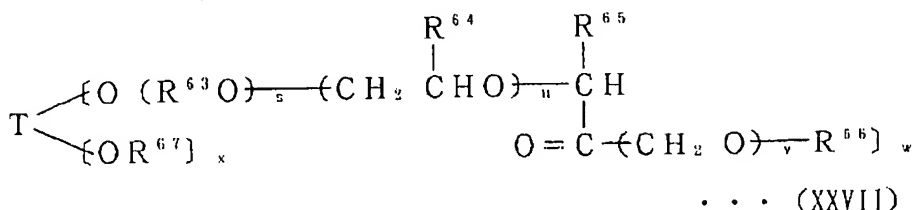
[0095] Furthermore, concretely, ethylene group; trimethylene group; propylene group; tetramethylene group; the butylene group; 2-methyl trimethylene group; heptamethylene group; 2,2-di methyl trimethylene group; hexamethylene group; 2-ethyl-2-methyl trimethylene group; heptamethylene group; 2-methyl-2-propyl trimethylene group; 2,2-di ethyl trimethylene group; octamethylene group; nonamethylene group; the decamethylene group; undecamethylene group; those which possess dodecamethylene group or other straight chain structure and branched structure can be listed as carbon number 2 to 12 alkylene group which is displayed with  $R^{62}$ .

[0096] Molecular weight of above-mentioned carbonate ester is not something which is specially limited. From sealing property of compressor from or other point which improves, the number-average molecular weight those of 200 to 3,000 is used by ideal, number-average molecular weight those of

ては、特開平4-63893号公報に詳細に記載されているものをいずれも使用することができる。前記のポリエーテルケトンとしては、例えば一般式 (XXVII)

【0097】

【化20】



【0098】(式中、Tは1～8価のアルコール残基、R<sup>63</sup>は炭素数2～4のアルキレン基、R<sup>64</sup>はメチル基又はエチル基、R<sup>65</sup>及びR<sup>67</sup>は、それぞれ水素原子、炭素数20以下の脂肪族、芳香族又は芳香脂肪族炭化水素基で、それらはたがいに同一でも異なってもよく、R<sup>66</sup>は炭素数20以下の脂肪族、芳香族又は芳香脂肪族炭化水素基を示し、s及びuは0～30の数、wは1～8の数、xは0～7の数、かつw+xは1～8を満たし、vは0又は1を示す。)で表される化合物を挙げることができる。

【0099】上記一般式 (XXVII)において、Tは1～8価のアルコール残基であり、Tを残基とするアルコールとしては、1価アルコールとして、例えばメチルアルコール、エチルアルコール、直鎖又は分岐のプロピルアルコール、直鎖または分岐のブチルアルコール、直鎖又は分岐のペンチルアルコール、直鎖又は分岐のヘキシルアルコール、直鎖又は分岐のヘプチルアルコール、直鎖又は分岐のオクチルアルコール、直鎖又は分岐のノニルアルコール、直鎖又は分岐のデシルアルコール、直鎖又は分岐のウンデシルアルコール、直鎖又は分岐のドデシルアルコール、直鎖又は分岐のトリデシルアルコール、直鎖又は分岐のテトラデシルアルコール、直鎖又は分岐のペンタデシルアルコール、直鎖又は分岐のヘキサデシルアルコール、直鎖又は分岐のヘプタデシルアルコール、直鎖又は分岐のオクタデシルアルコール、直鎖又は分岐のノナデシルアルコール、直鎖又は分岐のエイコシルアルコールなどの脂肪族1価アルコール；フェノール、メチルフェノール、ノニルフェノール、オクチルフェノール、ナフトールなどの芳香族アルコール；ベンジルアルコール、フェニルエチルアルコールなどの芳香脂肪族アルコール；及びこれらの部分エーテル化物などを、2価アルコールとして、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ネオペンチレン

the300 to 2,000 compared to is used for ideal. Concerning above-mentioned carbonate ester, those which are stated in detail in Japan Unexamined Patent Publication Hei 4 - 63893 disclosure can be used in each case. As aforementioned polyether ketone, for example General Formula (XXVII)

[0097]

[Chemical Formula 20]

[0098] Compound which is displayed with (Inside of Formula, As for T alcohol residue of 1 to 8-valent, As for R<sup>63</sup> carbon number 2 to 4 alkylene group, As for R<sup>64</sup> methyl group or ethyl group, As for R<sup>65</sup> and R<sup>67</sup>, respective hydrogen atom, aliphatic of the carbon number 20 or below, with aromatic or araliphatic hydrocarbon group, as for those as for identical or different and the R<sup>66</sup> aliphatic of carbon number 20 or below, aromatic or araliphatic hydrocarbon group is shown mutually, as for s and u quantity of 0 to 30, as for the w quantity of 1 to 8, as for x quantity of 0 to 7, at same time as for w+x 1 to 8 is filled up, they shows 0 or 1.) can be listed.

[0099] In above-mentioned General Formula (XXVII), T is also alcohol residue of 1 to 8-valent, as the monohydric alcohol as alcohol which designates T as residue, the eicosyl alcohol or other aliphatic monohydric alcohol of nonadecyl alcohol, linear chain or branch of octadecyl alcohol, linear chain or branch of heptadecyl alcohol, linear chain or branch of hexadecyl alcohol, linear chain or branch of pentadecyl alcohol, linear chain or branch of tetradecyl alcohol, linear chain or branch of tridecyl alcohol, linear chain or branch of dodecyl alcohol, linear chain or branch of undecyl alcohol, linear chain or branch of decyl alcohol, linear chain or branch of the nonyl alcohol, linear chain or branch of octyl alcohol, linear chain or branch of heptyl alcohol, linear chain or branch of hexyl alcohol, linear chain or branch of pentyl alcohol, linear chain or branch of the butyl alcohol, linear chain or branch of propyl alcohol, straight chain or branch of for example methyl alcohol, ethyl alcohol, linear chain or branch; phenol, methyl phenol, nonyl phenol, octyl phenol, naphthol or other aromatic alcohol; benzyl alcohol, phenylethyl alcohol or other araliphatic alcohol; with and these partially etherified product etc, as the dihydric alcohol, aliphatic alcohol, catechol, resorcinol, bisphenol A, bis phenyl diol or other aromatic alcohol of for example ethyleneglycol, propylene glycol,

グリコール、テトラメチレングリコールなどの直鎖又は分岐の脂肪族アルコール、カテコール、レゾルシノール、ビスフェノールA、ビスフェニルジオールなどの芳香族アルコール、及びこれらの部分エーテル化物などを、3価アルコールとして、例えばグリセリン；トリメチロールプロパン；トリメチロールエタン；トリメチロールブタン；1, 3, 5-ペンタントリオールなどの直鎖又は分岐の脂肪族アルコール、ピロガロール、メチルピロガロール、5-sec-ブチルピロガロールなどの芳香族アルコール及びこれらの部分エーテル化物などを、4価～8価のアルコールとして、例えばペンタエリスリトール、ジグリセリン、ソルビタン、トリグリセリン、ソルビトール、ジペンタエリスリトール、テトラグリセリン、ペンタグリセリン、ヘキサグリセリン、トリペンタエリスリトールなどの脂肪族アルコール及びこれらの部分エーテル化物などを挙げることができる。

【0100】また、上記一般式 (XXVII) において、R<sup>63</sup>で示される炭素数2～4のアルキレン基は直鎖状、分岐状のいずれであってもよく、具体例としては、エチレン基；プロピレン基；エチルエチレン基；1, 1-ジメチルエチレン基；1, 2-ジメチルエチレン基などを挙げることができる。また、R<sup>65</sup>～R<sup>67</sup>で示される炭素数20以下の脂肪族、芳香族又は芳香脂肪族炭化水素基としては、例えばメチル基；エチル基；プロピル基；ブチル基；ペンチル基；ヘプチル基；オクチル基；ノニル基；デシル基；ウンデシル基；ラウリル基；ミリスチル基；パルミチル基；ステアリル基などの直鎖アルキル基、イソプロピル基；イソブチル基；イソアミル基；2-エチルヘキシル基；イソステアリル基；2-ヘプチルウンデシル基などの分岐鎖アルキル基、フェニル基；メチルフェニル基などのアリール基、ベンジル基などのアリールアルキル基などを挙げることができる。

【0101】一般式 (XXVII) において、s 及び u は0～30の数を示し、s, u が30を超えると分子内におけるエーテル基の寄与が増し、冷媒との相溶性、電気絶縁性、吸湿性の面で好ましくない。また、w は1～8の数、x は0～7の数であって、w + x は1～8の関係を満たし、これらの数は平均値を示し、整数には限られない。v は0又は1である。また、s × w 個のR<sup>64</sup>はそれぞれ同一でも異なってもよく、u × w 個のR<sup>64</sup>はそれぞれ同一でも異なってもよい。w が2以上の場合、w 個の s, u, v, R<sup>65</sup>及びR<sup>66</sup>はそれぞれ同一でも異なってもよく、さらに x が2以上の場合、x 個のR<sup>67</sup>はそれぞれ同一でも異なってもよい。

【0102】上記一般式 (XXVII) で表されるポリエーテルケトンを製造する方法としては、公知の方法を採用することができる。例えば、二級のアシルオキシアルコ

butylene glycol, neopentylene glycol, tetramethylene glycol or other linear chain or branch, with and these partially etherified product etc, as the trivalent alcohol, for example glycerine; trimethylolpropane; trimethylol ethane; trimethylol butane; with aliphatic alcohol, pyrogallol, methyl pyrogallol, 5-s-butyl pyrogallol or other aromatic alcohol and these partially etherified product etc of 1,3,5-pentane triol or other linear chain or branch, as alcohol of tetravalent to 8-valent, for example pentaerythritol, diglycerin, sorbitan, tri glycerine, sorbitol, dipentaerythritol, tetra glycerine, penta glycerine, hexa glycerine, tri pentaerythritol or other aliphatic alcohol and these partially etherified product etc can be listed.

[0100] In addition, carbon number 2 to 4 alkylene group which is shown with R<sup>63</sup> in the above-mentioned General Formula (XXVII), may be whichever of straight chain and branched, as the embodiment, ethylene group; propylene group; ethyl ethylene group; 1,1-di methyl ethylene group; 1,2-di methyl ethylene group etc can list. In addition, for example methyl group; ethyl group; propyl group; butyl group; pentyl group; the heptyl group; octyl group; nonyl group; decyl group; undecyl group; lauryl group; the myristyl group; palmityl group; stearyl group or other straight chain alkyl group and isopropyl group; isobutyl group; isoamyl group; the 2-ethylhexyl group; isostearyl group; 2-heptyl undecyl group or other branched chain alkyl group and phenyl group; methyl phenyl group or other aryl group and benzyl group or other aryl alkyl group etc can be listed aliphatic of carbon number 20 or below which is shown with R<sup>65</sup> to R<sup>67</sup>, as the aromatic or araliphatic hydrocarbon group.

[0101] In General Formula (XXVII), when s and u quantity of 0 to 30 is shown, s, u exceeds 30, contribution of ether group in the intramolecular increases, is not desirable in aspect of compatibility, electrically insulating property, moisture absorption of the coolant. In addition, as for w quantity of 1 to 8, as for x being quantity of 0 to 7, as for w + x it satisfies the relationship of 1 to 8, these numbers show mean value, are not limited to integer. v is 0 or 1. In addition, s, X, w as for R<sup>64</sup> being respective identical or different, then X, w as for R<sup>64</sup> being same respectively, differing, it is possible to be. When w is 2 or more, w as for s, u, v, R<sup>65</sup> and R<sup>66</sup> when respective identical or different, furthermore x is 2 or more, then R<sup>67</sup> may be being same respectively, differing.

[0102] known method can be adopted as method which produces polyether ketone which is displayed with above-mentioned General Formula (XXVII). alkyl oxy alcohol of for example

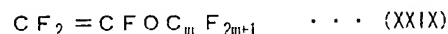


ールを次亜塩素酸塩と酢酸によって酸化する方法（特開平 4-126716 号公報）、あるいは水酸化ジルコニウムとケトンを用いて酸化する方法（特開平 3-167149 号公報）を用いることができる。

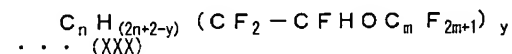
【0103】前記のフッ素化油としては、例えばフッ化シリコン油、パーフルオロポリエーテル、アルカンとパーフルオロアルキルビニルエーテルとの反応化物などを挙げることができる。アルカンとパーフルオロアルキルビニルエーテルとの反応化物の例としては、一般式（XXVIII）



（式中、 $n$  は 6～20 の整数を示す。）で表されるアルカンに、一般式（XXIX）



（式中、 $m$  は 1～4 の整数を示す。）で表されるパーフルオロアルキルビニルエーテルを反応させて得られる一般式（XXX）



（式中、 $y$  は 1～4 の整数を示し、 $n$  及び  $m$  は前記と同じである。）で表される化合物を挙げることができる。

【0104】上記一般式（XXVIII）で表されるアルkanは直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれであってもよく、その具体例としては、 $n$ -オクタン； $n$ -デカン； $n$ -ドデカン；シクロオクタン；シクロドデカン；2, 2, 4-トリメチルペンタンなどを挙げることができ、一方、一般式（XXIX）で表されるパーフルオロアルキルビニルエーテルの具体例としては、パーフルオロメチルビニルエーテル、パーフルオロエチルビニルエーテル、パーフルオロ $n$ -プロピルビニルエーテル、パーフルオロ $n$ -ブチルビニルエーテルなどを挙げることができる。本発明の冷凍機油組成物は、優れた潤滑性能を有し、特にアルミニウム材を用いる潤滑部分の摩耗を低減できる。また、本発明において、添加剤として、酸化安定性の高いものを使用しているので、冷凍機油組成物の酸化安定性も高いものである。

#### 【0105】

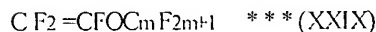
【実施例】次に、本発明を実施例によりさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

secondary with hypochlorite and acetic acid method (Japan Unexamined Patent Publication Hei 3-167149 disclosure) which the oxidation is done can be used making use of method (Japan Unexamined Patent Publication Hei 4-126716 disclosure) or zirconium hydroxide and the ketone which oxidation are done.

[0103] As aforementioned fluorination oil, for example fluorid e silicone oil, perfluoropolyether, alkane and thereaction chemical material etc of perfluoroalkyl vinyl ether can be listed. As example of reaction chemical material of alkane and theperfluoroalkyl vinyl ether, General Formula (XXVIII)



In alkane which is displayed with (In Formula,  $n$  shows integer of 6 to 20. ), General Formula (XXIX)



Reacting, it is acquired perfluoroalkyl vinyl ether which is displayed with (In Formula,  $m$  shows integer of 1 to 4. ) the General Formula (XXX)



Compound which is displayed with (In Formula,  $y$  shows integer of 1 to 4,  $n$  and  $m$  is the same as description above. ) can be listed.

[0104] perfluoro methyl vinyl ether, perfluoro ethyl vinyl ether, perfluoro  $n$ -propyl vinyl ether, perfluoro  $n$ -butyl vinyl ether  $n$ -octane;  $n$ -decane;  $n$ -dodecane; cyclooctane; cyclododecane; list the 2,2,4-trimethyl pentane etc can, on one hand, with General Formula (XXIX) is displayed as the embodiment of perfluoroalkyl vinyl ether, etc can be listed alkane which is displayed with above-mentioned General Formula (XXVIII) may be whichever of straight chain, the branched chain and cyclic, as embodiment. refrigerator oil composition of this invention has lubrication performance which is superior, can decrease the wear of lubricated part amount which uses especially aluminum. In addition, regarding to this invention, because you use those where the oxidative stability is high as additive, it is something where also oxidative stability of the refrigerator oil composition is high.

#### [0105]

[Working Example(s)] Next, this invention furthermore is explained in detail with Working Example, but the this invention is not something which is limited by these examples.



〔実施例 1、2、参考例 1、2 及び比較例 1〕基油として、ポリビニルエチルエーテル (a)・ポリイソブチルエーテル (b) ランダム共重合体 [a 単位/b 単位=9/1、動粘度 68 mm<sup>2</sup>/s (40 °C)、数平均分子量 720、PVE と略す。] 及びペンタエリスリトールと 2-エチルヘキサン酸、イソノナン酸とのエステル (POE と略す。) を使用し、添加剤として、組成物全量基準で 1 重量% のグリセリルエーテル (イソオクタデシルグリセリルエーテル) 又は TCP を使用して冷凍機油組成物を調製した。その組成物について、冷媒密封式ブロックオンリング試験機を用いて、下記の要領で耐摩耗性能を評価した。その結果を第 1 表に示す。

## 〔評価条件〕

材 料 : アルミニウム (A-4032) / アルミニウム (A-4032) の組合せ

油 温 : 50 °C

荷 重 : 50 N

滑り速度 : 0.6 m/s

実験時間 : 20 min

雰囲気 : R134a 封入、0.5 MPa

〔0106〕

〔表 1〕

第 1 表

		アルミブロック摩耗幅 (mm)
実施例 1	PVE+グリセリルエーテル (1wt%)	0.91
比較例 1	PVE+TCP (1wt%)	1.25
参考例 1	PVE (添加剤なし)	1.34
実施例 2	POE+グリセリルエーテル (1wt%)	3.88
参考例 2	POE (添加剤なし)	7.94

〔0107〕〔実施例 3、参考例 3 及び比較例 2〕基油として、ポリビニルエチルエーテル (a)・ポリイソブチルエーテル (b) ランダム共重合体 [a 単位/b 単位=9/1、動粘度 68 mm<sup>2</sup>/s (40 °C)、数平均分子量 720、PVE と略す。] を使用し、添加剤として、組成物全量基準で 1 重量% のグリセリルエーテル (イソオクタデシルグリセリルエーテル) 又は TCP を使用して冷凍機油組成物を調製した。その組成物について、

(Working Example 1,2, Reference Example 1,2 and Comparative Example 1) as base oil, poly vinyl ethyl ether (a) \* poly isobutyl ether (b) random copolymer (the a unit /b unit =9/1, kinematic viscosity 68 mm<sup>2</sup>/s (40 °C), number-average molecular weight 720 and the PVE you abbreviate. ) You used ester (POE you abbreviate. ) of and pentaerythritol and 2-ethyl hexanoic acid, isononanoic acid, using glyceryl ether (iso octadecyl glyceryl ether) or TCP of 1 wt% with composition total amount reference as additive, you manufactured refrigerator oil composition. Concerning composition, making use of coolant sealed type block on ring tester, abrasion resistance was appraised in below-mentioned manner. Result is shown in Table 1.

## (test condition)

Material : Combination of aluminum (A-4032)/ aluminum (A-4032)

Oil temperature : 50 °C

Load : 50N

Slip rate : 0.6 m/sec

Experiment time : 20 min

Atmosphere : R134a enclosure and 0.5 MPa

[0106]

[Table 1]

[0107] [Working Example 3, Reference Example 3 and Comparative Example 2] As base oil, poly vinyl ethyl ether (a) \* poly isobutyl ether (b) random copolymer (the a unit /b unit = 9/1, kinematic viscosity 68 mm<sup>2</sup>/s (40 °C), number-average molecular weight 720 and PVE you abbreviate. ) You used, using glyceryl ether (iso octadecyl glyceryl ether) or TCP of 1 wt% with composition total amount reference as additive, you manufactured refrigerator oil composition. Concerning

冷媒密封式ブロックオンリング試験機を用いて、下記の要領で耐摩耗性能を評価した。その結果を第2表に示す。

## 〔評価条件〕

材 料 : アルミニウム (A-4032) / 鋳鉄の組合せ (ブロック; アルミニウム リング; 鋳鉄)

油 温 : 50 °C

荷 重 : 100 N

滑り速度 : 0.6 m/sec

実験時間 : 20 min

雰囲気 : R134a 封入、0.5 MPa

[0108]

〔表2〕

第2表

		アルミブロック摩耗幅 (mm)
実施例3	PVE+グリセリルエーテル (1wt%)	1.36
比較例2	PVE+TCP (1wt%)	1.55
参考例3	PVE (添加剤なし)	1.65

【0109】〔実施例3、参考例4及び比較例3〕基油として、ポリビニルエチルエーテル (a)・ポリイソブチルエーテル (b) ランダム共重合体 [a単位/b単位 = 9/1、動粘度 68 mm<sup>2</sup>/s (40 °C)、数平均分子量 720、PVEと略す。] を使用し、添加剤として、組成物全量基準で1重量%のグリセリルエーテル (イソオクタデシルグリセリルエーテル) 又はTCPを使用して冷凍機油組成物を調製した。その組成物について、冷媒密封式ブロックオンリング試験機を用いて、下記の要領で耐摩耗性能を評価した。その結果を第3表に示す。

## 〔評価条件〕

材 料 : 鋳鉄/高速度鋼の組合せ (ブロック; 高速度鋼 リング; 鋳鉄)

油 温 : 100 °C

荷 重 : 1200 N

composition, making use of coolant sealed type block on ring tester, abrasion resistance was appraised in below-mentioned manner. Result is shown in Table 2.

## (test condition)

Material : Combination of aluminum (A-4032)/ cast iron (block; aluminum ring; cast iron)

Oil temperature : 50 °C

Load : 100N

Slip rate : 0.6 m/sec

Experiment time : 20 min

Atmosphere : R134a enclosure and 0.5 MPa

[0108]

[Table 2]

[0109] [Working Example 3, Reference Example 4 and Comparative Example 3] As base oil, poly vinyl ethyl ether (a) \* poly isobutyl ether (b) random copolymer (the a unit /b unit = 9/1, kinematic viscosity 68 mm<sup>2</sup>/s (40 °C), number-average molecular weight 720 and PVE you abbreviate. ) You used, using glyceryl ether (iso octadecyl glyceryl ether) or TCP of 1 wt% with composition total amount reference as additive, you manufactured refrigerator oil composition. Concerning composition, making use of coolant sealed type block on ring tester, abrasion resistance was appraised in below-mentioned manner. Result is shown in Table 3.

## (test condition)

Material : Combination of cast iron / high speed steel (block; high speed steel ring; cast iron)

Oil temperature : 100 °C

Load : 1200N

滑り速度 : 0.4 m/sec

Slip rate : 0.4 m/sec

実験時間 : 120 min

Experiment time : 120 min

雰囲気 : R134a 封入 0.5 MPa

Atmosphere : R134a enclosure 0.5 MPa

[0110]

[0110]

【表3】

[Table 3]

第3表

		鋳鉄リング摩耗量 (mg)
実施例4	PVE+グリセリルエーテル (1wt%)	0.6
比較例3	PVE+TCP (1wt%)	0.4
参考例4	PVE (添加剤なし)	1.6

[0111]

[0111]

【発明の効果】本発明によれば、冷媒として、ハイドロフルオロカーボン系、ハイドロカーボン系、エーテル系、二酸化炭素系又はアンモニア系のもの、好ましくは環境汚染で問題となっている冷媒のクロロフルオロカーボン系のものの代替となりうるハイドロフルオロカーボン系のものを用いた場合、優れた潤滑性能を有し、特にアルミニウム材を用いる潤滑部分の摩耗を低減できる冷凍機油組成物を提供することができる。

[Effects of the Invention] According to this invention, as coolant, things such as hydrofluorocarbon type, hydrocarbon type, ether, carbon dioxide type or ammonia type. When those of hydrofluorocarbon type which can become substitution of those of the chlorofluorocarbon type of coolant which becomes problem with preferably environmental contamination are used, it possesses lubrication performance which is superior, it can offer refrigerator oil composition which can decrease wear of lubricated part amount which uses especially aluminum.